

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

25. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月31日
Date of Application:

出願番号 特願2003-095668
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-095668]

REC'D 21 MAY 2004

WIPO

PCT

出願人 TDK株式会社
Applicant(s):

REC'D 21 MAY 2004

WIPO

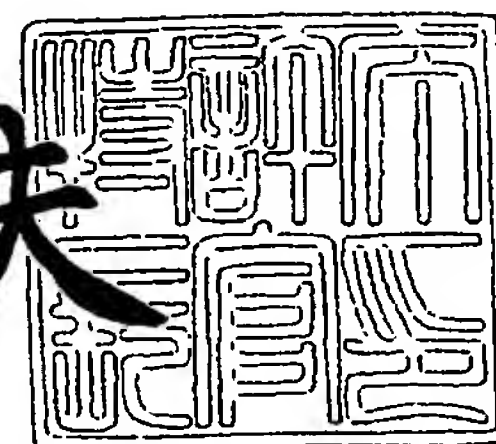
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 99P05035

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 4/12
H01G 4/30

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ
イ株式会社内

【氏名】 山口 晃

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ
イ株式会社内

【氏名】 佐藤 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケ
イ株式会社内

【氏名】 徳岡 保導

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097180

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 均

【代理人】

【識別番号】 100099900

【弁理士】

【氏名又は名称】 西出 眞吾

【選任した代理人】

【識別番号】 100111419

【弁理士】

【氏名又は名称】 大倉 宏一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100117927

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 美樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043339

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極段差吸収用印刷ペースト、および電子部品の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミック粉体と、バインダ樹脂と、可塑剤と、溶剤とを有する電極段差吸収用印刷ペーストであって、

前記バインダ樹脂が、ポリビニルブチラール樹脂またはポリアセタール樹脂を含み、その樹脂の重合度が 1 4 0 0 以上であり、ブチラール化度が 6 4 ～ 7 4 モル%で、アセタール化度が 6 6 ～ 7 4 モル%であることを特徴とする電極段差吸収用印刷ペースト。

【請求項 2】 前記溶剤が、テルピネオール、ジヒドロテルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテートの内の少なくとも 1 つを含む請求項 1 に記載の電極段差吸収用印刷ペースト。

【請求項 3】 前記溶剤が、前記セラミック粉体 1 0 0 質量部に対して、2 0 ～ 8 0 質量部含まれる請求項 1 または 2 に記載の電極段差吸収用印刷ペースト。

【請求項 4】 切断速度が 8 [1 / s] となる回転を付与したときの前記電極段差吸収用印刷ペーストの粘度は、4 ～ 3 0 P a ・ s である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電極段差吸収用印刷ペースト。

【請求項 5】 前記電極段差吸収用印刷ペーストには、セラミック粉体が、ペースト全体に対して、3 0 ～ 5 0 質量%の割合で含まれる請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電極段差吸収用印刷ペースト。

【請求項 6】 前記可塑剤として、フタル酸エステル [フタル酸ジブチル (D B P) 、フタル酸ジオクチル (D O P) 、フタル酸ベンジルブチル (B B P) 、フタル酸ブチルブチレングリコール (B P B G)] 、アジピン酸エステル [アジピン酸ジオクチル (D O A)] 、セバシン酸エステル、セバシン酸ジブチルの内の少なくとも 1 つを含むことを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電極段差吸収用印刷ペースト。

【請求項 7】 前記可塑剤が、ペースト全体に対して、2 0 ～ 2 0 0 質量%

含まれる請求項 1～6 のいずれかに記載の電極段差吸収用印刷ペースト。

【請求項 8】 帯電除剤として、エチレングリコール（EG）、ポリエチレングリコール（PEG）、グリセリン、カチオン系界面活性剤（アミン系界面活性剤）、両性界面活性剤の少なくとも 1 つを含む請求項 1～7 のいずれかに記載の電極段差吸収用印刷ペースト。

【請求項 9】 グリーンシートと所定パターンの電極層とを積層させて積層体を形成する工程と、

前記積層体を焼成する工程と、を有する電子部品の製造方法であって、

前記積層体を形成する前に、所定パターンの前記電極層の隙間部分には、前記電極層と実質的に同じ厚みの余白パターン層を形成し、

前記余白パターン層を形成するための電極段差吸収用印刷ペーストとして、請求項 1～8 のいずれかに記載の電極段差吸収用印刷ペーストを用いることを特徴とする電子部品の製造方法。

【請求項 10】 グリーンシートと所定パターンの電極層とを積層させて積層体を形成する工程と、

前記積層体を焼成する工程と、を有する電子部品の製造方法であって、

前記積層体を形成する前に、所定パターンの前記電極層の隙間部分には、前記電極層と実質的に同じ厚みの余白パターン層を形成し、

前記余白パターン層を形成するための電極段差吸収用印刷ペーストが、セラミック粉体と、バインダ樹脂とを少なくとも含み、

前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダ樹脂の重合度が、前記グリーンシートを形成するためのペーストに含まれるバインダ樹脂の重合度と同等以上であることを特徴とする電子部品の製造方法。

【請求項 11】 前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるセラミック粉体が、前記グリーンシートを形成するためのペーストに含まれるセラミック粉体と同じである請求項 9 または 10 に記載の電子部品の製造方法。

【請求項 12】 前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダ樹脂の重合度が、1400 以上である請求項 9～11 のいずれかに記載の電子部品の製造方法。

【請求項 1 3】 前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダ樹脂と、前記グリーンシートを形成するためのペーストに含まれるバインダ樹脂とが、同じ種類である請求項 9 ～ 1 2 のいずれかに記載の電子部品の製造方法。

【請求項 1 4】 前記バインダ樹脂が、ポリビニルブチラールおよび／またはポリビニルアセタールである請求項 9 ～ 1 3 のいずれかに記載の電子部品の製造方法。

【請求項 1 5】 前記バインダ樹脂が、ポリビニルブチラールである場合に、前記ポリビニルブチラルのブチラール化度が 6 4 ～ 7 4 モル％の範囲にある請求項 1 4 に記載の電子部品の製造方法。

【請求項 1 6】 前記バインダ樹脂が、ポリビニルアセタールである場合に、前記ポリビニルアセラルのアセタール化度が 6 6 ～ 7 4 モル％の範囲にある請求項 1 5 に記載の電子部品の製造方法。

【請求項 1 7】 前記電極段差吸収用印刷ペーストには、セラミック粉体が、ペースト全体に対して、3 0 ～ 5 0 質量％の割合で含まれる請求項 9 ～ 1 6 のいずれかに記載の電子部品の製造方法。

【請求項 1 8】 切断速度が 8 [1 / s] となる回転を付与したときの前記電極段差吸収用印刷ペーストの粘度は、4 ～ 3 0 P a ・ s である請求項 9 ～ 1 7 のいずれかに記載の電子部品の製造方法。

【請求項 1 9】 前記グリーンシートを形成するためのペーストに含まれる前記バインダ樹脂が、ポリビニルブチラール樹脂を含み、そのポリビニルブチラール樹脂の重合度が 1 0 0 0 以上 1 7 0 0 以下であり、樹脂のブチラール化度が 6 4 % より大きく 7 8 % より小さく、残留アセチル基量が 6 % 未満であることを特徴とする請求項 9 ～ 1 8 のいずれかに記載の電子部品の製造方法。

【請求項 2 0】 前記電極段差吸収用印刷ペーストには、前記グリーンシートを形成するためのペーストに含まれる可塑剤と同じ系統の可塑剤が含まれる請求項 9 ～ 1 9 のいずれかに記載の電子部品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、たとえば積層セラミックコンデンサなどの電子部品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、各種電子機器の小型化により、電子機器の内部に装着される電子部品の小型化および高性能化が進んでいる。電子部品の一つとして、C R 内蔵型基板、積層セラミックコンデンサ等のセラミック電子部品があり、このセラミック電子部品も小型化および高性能化が求められている。

【0003】

このセラミック電子部品の小型化および高容量化を進めるために、誘電体層の薄層化が強く求められている。最近では、誘電体層を構成する誘電体グリーンシートの厚みが数 μm 以下になってきた。

【0004】

セラミックグリーンシートを製造するには、通常、まずセラミック粉体、バインダ（アクリル系樹脂、ブチラール系樹脂など）、可塑剤（フタル酸エステル類、グリコール類、アジピン酸、燐酸エステル類）および有機溶剤（トルエン、M E K、アセトンなど）からなるセラミックペーストを準備する。次に、このセラミックペーストを、ドクターブレード法などを用いてキャリアシート（P E T、P P 製の支持体）上に塗布し、加熱乾燥させて製造する。

【0005】

また、近年、セラミック粉体とバインダが溶媒に混合されたセラミック懸濁液を準備し、この懸濁液を押出成形して得られるフィルム状成形体を二軸延伸して製造することも検討されている。

【0006】

前述のセラミックグリーンシートを用いて、積層セラミックコンデンサを製造する方法を具体的に説明すると、セラミックグリーンシート上に、金属粉体とバインダを含む内部電極用導電性ペーストを所定パターンで印刷し、乾燥させて内部電極パターンを形成する。その後、キャリアシートからグリーンシートを剥離しこれを所望の層数まで積層する。ここで、積層前にグリーンシートをキャリア

シートから剥離する方法と、積層圧着後にキャリアシートを剥離する 2 種類の方法が考案されているが大きな違いはない。最後にこの積層体をチップ状に切断してグリーンチップが作成される。これらのグリーンチップを焼成後、外部電極を形成し積層セラミックコンデンサなどの電子部品を製造する。

【 0 0 0 7 】

積層セラミックコンデンサを製造する場合には、コンデンサとして必要とされる所望の静電容量に基づき、内部電極が形成されるシートの層間厚みは、約 $3 \mu\text{m}$ ~ $100 \mu\text{m}$ 程度の範囲にある。また、積層セラミックコンデンサでは、コンデンサチップの積層方向における外側部分には内部電極が形成されていない部分が形成されている。

【 0 0 0 8 】

このような積層セラミックコンデンサにおいて、使用されているバインダは重合度が 1 0 0 0 以下 ($M_w = 50,000$) のポリビニルブチラール樹脂が使用されることが一般的であった (下記の特許文献 1 参照)。この理由として、積層時におけるセラミックグリーンシートの接着性を十分に確保することと、グリーンシートの表面粗さを低減することと、グリーンシートの可撓性を確保することと、スラリーの粘度を低くすることとが挙げられる。また、可塑剤としては、一般にフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、燐酸エステル類が使用可能とされているが、可塑性を付与するという目的から、沸点および有害性等の観点から選択されてきた。

【 0 0 0 9 】

近年、電子機器の小型化に伴い、その中に使用される電子部品の小型化が急激に進行している。積層セラミックコンデンサに代表されるような積層電子部品においては、積層数の増加、層間厚みの薄層化が急激に進んでいる。このような技術動向に対応するために、層間厚みを決定するグリーンシート厚みは、 $3 \mu\text{m}$ 以下から $2 \mu\text{m}$ 以下になりつつある。このため、積層セラミックコンデンサの製造工程では、極めて薄いグリーンシート取り扱う必要があり、非常に高度なグリーンシート物性の設計が必要となる。

【 0 0 1 0 】

このような極めて薄いグリーンシートの物性として求められる特性として、シート強度、可撓性、平滑性、積層時の接着性、ハンドリング性（帯電性）等が挙げられ、また、高次元でのバランスが要求される。

【0011】

なお、下記の特許文献2に示すように、水系溶剤を含むグリーンシート用スラリーにおいて、ショート欠陥を無くす目的で、重合度1000以上のポリビニルブチラル樹脂をバインダとして用いる技術は知られている。

【0012】

しかしながら、特許文献2では、特に有機溶剤系グリーンシートの薄層化を図るものではないと共に、ポリビニルブチラル樹脂の重合度の範囲を特定範囲に限定しているわけでもなく、しかも、その樹脂のブチラル化度および残留アセチル基量に関しては何ら着目していない。

【0013】

また、積層セラミックコンデンサのように、グリーンシートと内部電極層とを交互に積層する場合には、グリーンシートの間に挟まれる所定パターンの内部電極層には、電極が形成されない隙間（余白パターン）が形成される。この余白パターンのために、内部電極層が存在する部分との間に段差が生じ、それが原因で、シート間のデラミネーションや積層体の変形などが問題になる。このような問題を解決するために、下記の特許文献3～6に示すように、内部電極が形成されていない余白パターン部分に、グリーンシートと同様な誘電体ペーストから成るパターン層を形成する方法が提案されている。

【0014】

これらの特許文献によれば、グリーンシートの厚さは2～5 μm と開示してある。しかしながら、近年では、電子部品の小型化および大容量化から内部電極の厚みは1 μm 以下が要求されるため、グリーンシートの厚みも1 μm 以下が要求されるようになってきている。

【0015】

内部電極が形成されていない余白パターン部分に、誘電体ペーストから成る極めて薄いパターン層を印刷により形成する場合には、その誘電体ペースト中のセ

ラミック粉体の含有量を少なくすればよい。しかしながら、この場合には、誘電体ペーストの粘度が極端に低下するために、そのペーストが印刷製版のメッシュから流れ出し、所定パターンに印刷ができないなどの課題がある。また、この粘度の低下を補うために、ペースト中に含まれる有機バインダの量を増大させることが考えられる。しかしながら、この場合には、積層体の脱バインダ時に、シート間のデラミネーションなどが発生するという課題がある。

【0016】

【特許文献1】 特開平10-67567号公報

【特許文献2】 特開平6-206756号公報

【特許文献3】 特開昭56-94719号公報

【特許文献4】 特開平3-74820号公報

【特許文献5】 特開平9-106925号公報

【特許文献6】 特開2001-237140号公報

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような実状に鑑みてなされ、その目的は、グリーンシートおよび／または電極層の厚みが極めて薄い場合でも、グリーンシート間における電極層の段差を良好に解消し、シート間のデラミネーションや積層体の変形などを有効に防止することができる電極段差吸収用印刷ペーストと電子部品の製造方法を提供することである。また、本発明の他の目的は、電子部品の薄層化および多層化に適した電極段差吸収用印刷ペーストと電子部品の製造方法を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討の結果、バインダ樹脂として、特定重合度のポリビニルブチラール樹脂を、内部電極層の余白パターン層の形成に用いるペーストに含ませることで、グリーンシートおよび／または電極層の厚みが極めて薄い場合でも、グリーンシート間における電極層の段差を良好に解消し、シート間のデラミネーションや積層体の変形などを有効に防止することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0 0 1 8】

すなわち、本発明に係る電極段差吸収用印刷ペーストは、セラミック粉体と、バインダ樹脂と、可塑剤と、溶剤とを有する電極段差吸収用印刷ペーストであって、

前記バインダ樹脂が、ポリビニルブチラール樹脂またはポリアセタール樹脂を含み、その樹脂の重合度が1 4 0 0以上であり、ブチラール化度が6 4～7 4モル%で、アセタール化度が6 6～7 4モル%であることを特徴とする。

【0 0 1 9】

好ましくは、前記溶剤が、テルピネオール、ジヒドロテルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテートの内の少なくとも1つを含む。

【0 0 2 0】

好ましくは、前記溶剤が、前記セラミック粉体1 0 0質量部に対して、2 0～8 0質量部含まれる。

【0 0 2 1】

好ましくは、剪断速度が8 [1 / s] となる回転を付与したときの前記電極段差吸収用印刷ペーストの粘度は、4～3 0 P a · sである。

【0 0 2 2】

好ましくは、前記電極段差吸収用印刷ペーストには、セラミック粉体が、ペースト全体に対して、3 0～5 0質量%の割合で含まれる。

【0 0 2 3】

本発明の第1の観点に係る電子部品の製造方法は、グリーンシートと所定パターンの電極層とを積層させて積層体を形成する工程と、

前記積層体を焼成する工程と、を有する電子部品の製造方法であって、

前記積層体を形成する前に、所定パターンの前記電極層の隙間部分には、前記電極層と実質的に同じ厚みの余白パターン層を形成し、

前記余白パターン層を形成するための電極段差吸収用印刷ペーストとして、上記のいずれかに記載の電極段差吸収用印刷ペーストを用いることを特徴とする。

【0 0 2 4】

本発明の第 2 の観点に係る電子部品の製造方法は、
グリーンシートと所定パターンの電極層とを積層させて積層体を形成する工程
と、

前記積層体を焼成する工程と、を有する電子部品の製造方法であって、
前記積層体を形成する前に、所定パターンの前記電極層の隙間部分には、前記
電極層と実質的に同じ厚みの余白パターン層を形成し、

前記余白パターン層を形成するための電極段差吸収用印刷ペーストが、セラミ
ック粉体と、バインダ樹脂とを少なくとも含み、

前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダ樹脂の重合度が、前記グ
リーンシートを形成するためのペーストに含まれるバインダ樹脂の重合度と同等
以上、好ましくは高く設定してあることを特徴とする。

【 0 0 2 5 】

本発明に係る電極段差吸収用印刷ペーストおよび電子部品の製造方法によれば
、電極段差吸収用印刷ペーストの粘度が極端に低下せず、極めて薄い余白パター
ン層であっても、良好に印刷が可能になる。また、電極段差吸収用印刷ペースト
中に含まれるバインダ樹脂の量を増大させる必要がないので、積層体の脱バイン
ダ時に、シート間のデラミネーションなどが発生するおそれも少ない。

【 0 0 2 6 】

好ましくは、前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるセラミック粉体が、
前記グリーンシートを形成するためのペーストに含まれるセラミック粉体と同じ
である。余白パターン層は、グリーンシートと共に、焼成後に一体化される部分
だからである。

【 0 0 2 7 】

好ましくは、前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダ樹脂の重合
度が、1 4 0 0 以上、さらに好ましくは 1 7 0 0 以上、特に好ましくは 2 0 0 0
以上である。このような重合度のバインダ樹脂を用いることで、さらに余白パタ
ーン層の強度が向上することになり、電極付きシート全体の強度が向上し、ハン
ドリング性を大幅に改善することができる。

【 0 0 2 8 】

好ましくは、前記電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダ樹脂と、前記グリーンシートを形成するためのペーストに含まれるバインダ樹脂とが、同じ種類である。そうすることにより、グリーンシート間の接着性の改善や積層体の脱バインダ工程の条件設定が容易になる。

【0029】

好ましくは、前記バインダ樹脂が、ポリビニルブチラールおよび／またはポリビニルアセタール（より好ましくはポリビニルアセタール）である。このようなバインダ樹脂を選択することで、本発明の効果が高まる。

【0030】

好ましくは、前記バインダ樹脂が、ポリビニルブチラールである場合に、前記ポリビニルブチラールのブチラール化度が64～74モル%の範囲にある。あるいは、前記バインダ樹脂が、ポリビニルアセタールである場合に、前記ポリビニルアセタールのアセタール化度が66～74モル%の範囲にある。このようなバインダ樹脂を選択することで、本発明の効果が高まる。

【0031】

好ましくは、前記電極段差吸収用印刷ペーストには、セラミック粉体が、ペースト全体に対して、30～50質量%、さらに好ましくは40～50質量%の割合で含まれる。セラミック粉体の含有割合が少なすぎると、ペーストの粘度が小さくなり、印刷が困難になる傾向にある。また、セラミック粉末の含有割合が多すぎると、印刷厚みを薄くすることが困難になる傾向にある。

【0032】

好ましくは、前記可塑剤として、フタル酸エステル〔フタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ジオクチル（DOP）、フタル酸ベンジルブチル（BBP）、フタル酸ブチルブチレングリコール（BPBG）〕、アジピン酸エステル〔アジピン酸ジオクチル（DOA）〕、セバシン酸エステル、セバシン酸ジブチルの内の少なくとも1つを含む。これらの中でも、DBP、DOP、BBPが特に好ましい。

【0033】

これらの可塑剤は、ペースト全体に対して、好ましくは、20～200質量%

、さらに好ましくは 3 0 ~ 1 5 0 質量%、特に好ましくは 5 0 ~ 1 0 0 質量%含まれる。

【 0 0 3 4 】

好ましくは、帯電除剤として、エチレングリコール (E G)、ポリエチレングリコール (P E G)、グリセリン、カチオン系界面活性剤 (アミン系界面活性剤)、両性界面活性剤の少なくとも 1 つを含む。この中でも、イミダゾリン系界面活性剤が特に好ましい。

【 0 0 3 5 】

好ましくは、剪断速度が 8 [1 / s] となる回転を付与したときの前記電極段差吸収用印刷ペーストの粘度は、2 5 ° C において、4 ~ 3 0 P a · s、さらに好ましくは 7 ~ 2 5 P a · s 以上である。このペーストの粘度が低すぎると、印刷が困難になる傾向にある。

【 0 0 3 6 】

好ましくは、前記グリーンシートを形成するためのペーストに含まれる前記バインダ樹脂が、ポリビニルブチラール樹脂を含み、そのポリビニルブチラール樹脂の重合度が 1 0 0 0 以上 1 7 0 0 以下であり、樹脂のブチラール化度が 6 4 % より大きく 7 8 % より小さく、残留アセチル基量が 6 % 未満である。

【 0 0 3 7 】

ポリビニルブチラール樹脂の重合度が小さすぎると、薄層化した場合に、グリーンシートとしての十分な機械的強度が得られにくい傾向にある。また、重合度が大きすぎると、シート化した場合における表面粗さが劣化する傾向にある。また、ポリビニルブチラール樹脂のブチラール化度が低すぎると、ペーストへの溶解性が劣化する傾向にあり、高すぎると、シート表面粗さが劣化する傾向にある。さらに、残留アセチル基量が多すぎると、シート表面粗さが劣化する傾向にある。

【 0 0 3 8 】

好ましくは、前記電極段差吸収用印刷ペーストには、前記グリーンシートを形成するためのペーストに含まれる可塑剤と同じ系統の可塑剤が含まれる。

【 0 0 3 9 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの概略断面図、図2(A)～図2(C)および図3(A)～図3(C)は電極層の転写方法を示す要部断面図、図4(A)～図4(C)、図5(A)～図5(C)、図6(A)～図6(C)、図7および図8は電極層が接着されたグリーンシートの積層方法を示す要部断面図、図9(A)は電極段差吸収用印刷ペースト中のセラミック粉体の質量%と印刷厚みとの関係を示すグラフ、図9(B)は電極段差吸収用印刷ペースト中のセラミック粉体の質量%と粘度との関係を示すグラフである。

【0040】

まず、本発明に係る電子部品の一実施形態として、積層セラミックコンデンサの全体構成について説明する。

【0041】

図1に示すように、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ2は、コンデンサ素体4と、第1端子電極6と第2端子電極8とを有する。コンデンサ素体4は、誘電体層10と、内部電極層12とを有し、誘電体層10の間に、これらの内部電極層12が交互に積層してある。交互に積層される一方の内部電極層12は、コンデンサ素体4の第1端部4aの外側に形成してある第1端子電極6の内側に対して電氣的に接続してある。また、交互に積層される他方の内部電極層12は、コンデンサ素体4の第2端部4bの外側に形成してある第2端子電極8の内側に対して電氣的に接続してある。

【0042】

本実施形態では、内部電極層12は、後で詳細に説明するように、図2～図6に示すように、電極層12aをセラミックグリーンシート10aに転写して形成される。

【0043】

誘電体層10の材質は、特に限定されず、たとえばチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムおよび／またはチタン酸バリウムなどの誘電体材料で構成される。各誘電体層10の厚みは、特に限定されないが、数 μm ～数百 μm のもの

が一般的である。特に本実施形態では、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下に薄層化されている。

【0044】

端子電極6および8の材質も特に限定されないが、通常、銅や銅合金、ニッケルやニッケル合金などが用いられるが、銀や銀とパラジウムの合金なども使用することができる。端子電極6および8の厚みも特に限定されないが、通常 $10\sim 50\mu\text{m}$ 程度である。

【0045】

積層セラミックコンデンサ2の形状やサイズは、目的や用途に応じて適宜決定すればよい。積層セラミックコンデンサ2が直方体形状の場合は、通常、縦($0.6\sim 5.6\text{mm}$ 、好ましくは $0.6\sim 3.2\text{mm}$) \times 横($0.3\sim 5.0\text{mm}$ 、好ましくは $0.3\sim 1.6\text{mm}$) \times 厚み($0.1\sim 1.9\text{mm}$ 、好ましくは $0.3\sim 1.6\text{mm}$)程度である。

【0046】

次に、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ2の製造方法の一例を説明する。

【0047】

(1) まず、焼成後に図1に示す誘電体層10を構成することになるセラミックグリーンシートを製造するために、誘電体ペースト(グリーンシート用ペースト)を準備する。

誘電体ペーストは、誘電体原料(セラミック粉体)と有機ビヒクルとを混練して得られる有機溶剤系ペーストで構成される。

【0048】

誘電体原料としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、混合して用いることができる。誘電体原料は、通常、平均粒子径が $0.4\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 3.0\mu\text{m}$ 程度の粉体として用いられる。なお、きわめて薄いグリーンシートを形成するためには、グリーンシート厚みよりも細かい粉体を使用することが望ましい。

【0 0 4 9】

有機ビヒクルとは、バインダ樹脂を有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いられるバインダ樹脂としては、本実施形態では、ポリビニルブチラール樹脂が用いられる。そのポリビニルブチラール樹脂の重合度は、1 0 0 0 以上 1 7 0 0 以下であり、好ましくは 1 4 0 0 ~ 1 7 0 0 である。また、樹脂のブチラール化度が 6 4 % より大きく 7 8 % より小さく、好ましくは 6 4 % より大きく 7 0 % 以下であり、その残留アセチル基量が 6 % 未満、好ましくは 3 % 以下である。

【0 0 5 0】

ポリビニルブチラール樹脂の重合度は、たとえば原料であるポリビニルアセタール樹脂の重合度で測定されることができる。また、ブチラール化度は、たとえば J I S K 6 7 2 8 に準拠して測定されることができる。さらに、残留アセチル基量は、J I S K 6 7 2 8 に準拠して測定されることができる。

【0 0 5 1】

ポリビニルブチラール樹脂の重合度が小さすぎると、たとえば 5 μ m 以下、好ましくは 3 μ m 以下程度に薄層化した場合に、十分な機械的強度が得られにくい傾向にある。また、重合度が大きすぎると、シート化した場合における表面粗さが劣化する傾向にある。また、ポリビニルブチラール樹脂のブチラール化度が低すぎると、ペーストへの溶解性が劣化する傾向にあり、高すぎると、シート表面粗さが劣化する傾向にある。さらに、残留アセチル基量が多すぎると、シート表面粗さが劣化する傾向にある。なお、グリーンシート用ペーストにおいて、ポリビニルブチラール樹脂の重合度、ブチラール化度および残留アセチル基量が、上記の範囲内が好ましいことを示す実施例は、本願の先に出願した特願 2 0 0 3 - 2 0 1 6 7 号に開示してある。

【0 0 5 2】

有機ビヒクルに用いられる有機溶剤は、特に限定されず、たとえばテルピネオール、アルコール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエンなどの有機溶剤が用いられる。本実施形態では、有機溶剤としては、好ましくは、アルコール系溶剤と芳香族系溶剤とを含み、アルコール系溶剤と芳香族系溶剤との合計質量を 1

0 0 質量部として、芳香族系溶剤が、1 0 質量部以上 2 0 質量部以下含まれる。芳香族系溶剤の含有量が少なすぎると、シート表面粗さが増大する傾向にあり、多すぎると、ペースト濾過特性が悪化し、シート表面粗さも増大して悪化する。

【 0 0 5 3 】

アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどが例示される。芳香族系溶剤としては、トルエン、キシレン、酢酸ベンジルなどが例示される。

【 0 0 5 4 】

バインダ樹脂は、予め、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールの内の少なくとも一種類以上のアルコール系溶剤に溶解濾過させて溶液にしておき、その溶液に、誘電体粉体およびその他の成分を添加することが好ましい。高重合度のバインダ樹脂は溶剤に溶け難く、通常の方法では、ペーストの分散性が悪化する傾向にある。本実施形態の方法では、高重合度のバインダ樹脂を上述の良溶媒に溶解してから、その溶液にセラミック粉体およびその他の成分を添加するために、ペースト分散性を改善することができ、未溶解樹脂の発生を抑制することができる。なお、上述の溶剤以外の溶剤では、固形分濃度を上げられないと共に、ラッカー粘度の経時変化が増大する傾向にある。

【 0 0 5 5 】

誘電体ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、帯電除剤、誘電体、ガラスフリット、絶縁体などから選択される添加物が含有されても良い。

【 0 0 5 6 】

本実施形態では、分散剤としては、特に限定されないが、好ましくはポリエチレングリコール系のノニオン性分散剤が用いられ、その親水性・親油性バランス（HLB）値が5～6である。分散剤は、セラミック粉体1 0 0 質量部に対して、好ましくは0. 5 質量部以上1. 5 質量部以下、さらに好ましくは0. 5 質量部以上1. 0 質量部以下添加されている。

【 0 0 5 7 】

HLBが上記の範囲を外れると、ペースト粘度が増大すると共にシート表面粗さが増大する傾向にある。また、ポリエチレングリコール系のノニオン性分散剤

ではない分散剤では、ペースト粘度が増大すると共に、シート表面粗さが増大したり、シート伸度が低下することから好ましくない。

【 0 0 5 8 】

分散剤の添加量が少なすぎると、シート表面粗さが増大する傾向にあり、多すぎると、シート引張強度およびスタック性が低下する傾向にある。

【 0 0 5 9 】

本実施形態では、可塑剤としては、好ましくはフタル酸ジオクチルが用いられ、バインダ樹脂 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 4 0 質量部以上 7 0 質量部以下、さらに好ましくは 4 0 ～ 6 0 質量部で含有してある。他の可塑剤に比較して、フタル酸ジオクチルは、シート強度およびシート伸びの双方の点で好ましく、支持体からの剥離強度が小さく剥がれやすいので特に好ましい。なお、この可塑剤の含有量が少なすぎると、シート伸びが小さく、可撓性が小さくなる傾向にある。また、含有量が多すぎると、シートから可塑剤がブリードアウトして、シートに対する可塑剤の偏析が発生しやすく、シートの分散性が低下する傾向にある。

【 0 0 6 0 】

また、本実施形態では、誘電体ペーストには、誘電体粉体 1 0 0 質量部に対して、水を 1 質量部以上 6 質量部以下、好ましくは 1 ～ 3 質量部で含有してある。水の含有量が少なすぎると、吸湿によるペースト特性の経時変化が大きくなり好ましくなると共に、ペースト粘度が増大する傾向にあり、ペーストの濾過特性が劣化する傾向にある。また、水の含有量が多すぎると、ペーストの分離や沈降が生じ、分散性が悪くなり、シートの表面粗さが劣化する傾向にある。

【 0 0 6 1 】

さらに、本実施形態では、誘電体粉体 1 0 0 質量部に対して、炭化水素系溶剤、工業用ガソリン、ケロシン、ソルベントナフサの内の少なくとも何れか 1 つを、好ましくは 3 質量部以上 1 5 質量部以下、さらに好ましくは 5 ～ 1 0 質量部で添加してある。これらの添加物を添加することで、シート強度およびシート表面粗さを向上させることができる。これらの添加物の添加量が少なすぎると、添加の効果が少なく、添加量が多すぎると、逆に、シート強度およびシート表面粗さ

を劣化させる傾向にある。

【 0 0 6 2 】

バインダ樹脂は、誘電体粉体 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 5 質量部以上 6 . 5 質量部以下で含まれる。バインダ樹脂の含有量が少なすぎると、シート強度が低下すると共にスタック性（積層時の接着性）が劣化する傾向にある。また、バインダ樹脂の含有量が多すぎると、バインダ樹脂の偏析が発生して分散性が悪くなる傾向にあり、シート表面粗さが劣化する傾向にある。

【 0 0 6 3 】

また、セラミックス粉体とバインダ樹脂と可塑剤との合計の体積を 1 0 0 体積 % とした場合に、誘電体粉体が占める体積割合は、好ましくは 6 2 . 4 2 % 以上 7 2 . 6 9 % 以下、さらに好ましくは 6 3 . 9 3 % 以上 7 2 . 6 9 % 以下である。この体積割合が小さすぎると、バインダの偏析が発生し易くなり分散性が悪くなる傾向にあり、表面粗さが劣化する傾向にある。また、体積割合が大きすぎると、シート強度が低下すると共に、スタック性が悪くなる傾向にある。

【 0 0 6 4 】

特に本実施形態では、誘電体ペーストには、好ましくは帯電除剤が含まれ、その帯電助剤が、イミダゾリン系帯電除剤であることが好ましい。帯電除剤がイミダゾリン系帯電除剤以外の場合には、帯電除去効果が小さいと共に、シート強度、シート伸度あるいは接着性が劣化する傾向にある。

【 0 0 6 5 】

帯電助剤は、セラミック粉体 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 質量部以上 0 . 7 5 質量部以下、さらに好ましくは、0 . 2 5 ~ 0 . 5 質量部で含まれる。帯電除剤の添加量が少なすぎると、帯電除去の効果が小さくなり、多すぎると、シートの表面粗さが劣化すると共に、シート強度が劣化する傾向にある。帯電除去の効果が小さいと、セラミックグリーンシート 1 0 a から支持体としてのキャリアシート 3 0 を剥がす際などに静電気が発生しやすく、グリーンシートにしわが発生する等の不都合が発生しやすい。

【 0 0 6 6 】

この誘電体ペーストを用いて、ドクターブレード法などにより、たとえば図 3

(A) に示すように、第2支持シートとしてのキャリアシート30上に、好ましくは $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の厚みで、グリーンシート10aを形成する。グリーンシート10aは、キャリアシート30に形成された後に乾燥される。グリーンシート10aの乾燥温度は、好ましくは $50 \sim 100^\circ\text{C}$ であり、乾燥時間は、好ましくは $1 \sim 20$ 分である。乾燥後のグリーンシート10aの厚みは、乾燥前に比較して、 $5 \sim 25\%$ の厚みに収縮する。乾燥後のグリーンシートの厚みは、 $3 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0067】

(2) 上記のキャリアシート30とは別に、図2(A)に示すように、第1支持シートとしてのキャリアシート20を準備し、その上に、剥離層22を形成し、その上に、所定パターンの電極層12aを形成し、その前後に、その電極層12aが形成されていない剥離層22の表面に、電極層12aと実質的に同じ厚みの余白パターン層24を形成する。

【0068】

キャリアシート20および30としては、たとえばPETフィルムなどが用いられ、剥離性を改善するために、シリコンなどがコーティングしてあるものが好ましい。これらのキャリアシート20および30の厚みは、特に限定されないが、好ましくは、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ である。これらのキャリアシート20および30の厚みは、同じでも異なっても良い。

【0069】

剥離層22は、好ましくは図3(A)に示すグリーンシート10aを構成する誘電体と同じ誘電体粒子を含む。また、この剥離層22は、誘電体粒子以外に、バインダと、可塑剤と、離型剤とを含む。誘電体粒子の粒径は、グリーンシートに含まれる誘電体粒子の粒径と同じでも良いが、より小さいことが好ましい。

【0070】

本実施形態では、剥離層22の厚み t_2 は、電極層12aの厚み以下の厚みであることが好ましく、好ましくは 60% 以下の厚み、さらに好ましくは 30% 以下に設定する。

【0071】

剥離層 2 2 の塗布方法としては、特に限定されないが、きわめて薄く形成する必要があるために、たとえばワイヤーバーコーターまたはダイコーターを用いる塗布方法が好ましい。なお、剥離層の厚みの調整は、異なるワイヤー径のワイヤーバーコーターを選択することで行うことができる。すなわち、剥離層の塗布厚みを薄くするためには、ワイヤー径の小さいものを選択すれば良く、逆に厚く形成するためには、太いワイヤー径のものを選択すればよい。剥離層 2 2 は、塗布後に乾燥される。乾燥温度は、好ましくは、5 0 ～ 1 0 0 ° C であり、乾燥時間は、好ましくは 1 ～ 1 0 分である。

【 0 0 7 2 】

剥離層 2 2 のためのバインダとしては、たとえば、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、または、これらの共重合体からなる有機質、またはエマルジョンで構成される。剥離層 2 2 に含まれるバインダは、グリーンシート 1 0 a に含まれるバインダと同じでも異なっても良いが同じであることが好ましい。

【 0 0 7 3 】

剥離層 2 2 のための可塑剤としては、特に限定されないが、たとえばフタル酸エステル、フタル酸ジオクチル、アジピン酸、燐酸エステル、グリコール類などが例示される。剥離層 2 2 に含まれる可塑剤は、グリーンシート 1 0 a に含まれる可塑剤と同じでも異なっても良い。

【 0 0 7 4 】

剥離層 2 2 のための剥離剤としては、特に限定されないが、たとえばパラフィン、ワックス、シリコーン油などが例示される。剥離層 2 2 に含まれる剥離剤は、グリーンシート 1 0 a に含まれる剥離剤と同じでも異なっても良い。

【 0 0 7 5 】

バインダは、剥離層 2 2 中に、誘電体粒子 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 2 . 5 ～ 2 0 0 質量部、さらに好ましくは 5 ～ 3 0 質量部、特に好ましくは 8 ～ 3 0 質量部程度で含まれる。

【 0 0 7 6 】

可塑剤は、剥離層 22 中に、バインダ 100 質量部に対して、0～200 質量部、好ましくは 20～200 質量部、さらに好ましくは 50～100 質量部で含まれることが好ましい。

【0077】

剥離剤は、剥離層 22 中に、バインダ 100 質量部に対して、0～100 質量部、好ましくは 2～50 質量部、さらに好ましくは 5～20 質量部で含まれることが好ましい。

【0078】

剥離層 22 をキャリアシート 30 の表面に形成した後、図 2 (A) に示すように、剥離層 22 の表面に、焼成後に内部電極層 12 を構成することになる電極層 12a を所定パターンで形成する。電極層 12a の厚さは、好ましくは 0.1～2 μm 、より好ましくは 0.1～1.0 μm 程度である。電極層 12a は、単一の層で構成してあってもよく、あるいは 2 以上の組成の異なる複数の層で構成してあってもよい。

【0079】

電極層 12a は、たとえば電極ペーストを用いる印刷法などの厚膜形成方法、あるいは蒸着、スパッタリングなどの薄膜法により、剥離層 22 の表面に形成することができる。厚膜法の 1 種であるスクリーン印刷法あるいはグラビア印刷法により、剥離層 22 の表面に電極層 12a を形成する場合には、以下のように行う。

【0080】

まず、電極ペーストを準備する。電極ペーストは、各種導電性金属や合金からなる導電体材料、あるいは焼成後に上記した導電体材料となる各種酸化物、有機金属化合物、またはレジネート等と、有機ビヒクルとを混練して調製する。

【0081】

電極ペーストを製造する際に用いる導体材料としては、Ni や Ni 合金さらにはこれらの混合物を用いる。このような導体材料は、球状、リン片状等、その形状に特に制限はなく、また、これらの形状のものが混合したものであってもよい。また、導体材料の平均粒子径は、通常、0.1～2 μm 、好ましくは 0.2～

1 μ m 程度のものを用いればよい。

【0 0 8 2】

有機ビヒクルは、バインダおよび溶剤を含有するものである。バインダとしては、例えばエチルセルロース、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、または、これらの共重合体などが例示されるが、特にポリビニルブチラールなどのブチラール系が好ましい。

【0 0 8 3】

バインダは、電極ペースト中に、導体材料（金属粉体）1 0 0 質量部に対して、好ましくは8～2 0 質量部含まれる。溶剤としては、例えばテルピネオール、ブチルカルビトール、ケロシン等公知のものはいずれも使用可能である。溶剤含有量は、ペースト全体に対して、好ましくは2 0～5 5 質量％程度とする。

【0 0 8 4】

接着性の改善のために、電極ペーストには、可塑剤が含まれることが好ましい。可塑剤としては、フタル酸ベンジルブチル（B B P）などのフタル酸エステル、アジピン酸、燐酸エステル、グリコール類などが例示される。可塑剤は、電極ペースト中に、バインダ1 0 0 質量部に対して、好ましくは1 0～3 0 0 質量部、さらに好ましくは1 0～2 0 0 質量部である。なお、可塑剤または粘着剤の添加量が多すぎると、電極層1 2 a の強度が著しく低下する傾向にある。また、電極層1 2 a の転写性を向上させるために、電極ペースト中に、可塑剤および／または粘着剤を添加して、電極ペーストの接着性および／または粘着性を向上させることが好ましい。

【0 0 8 5】

剥離層2 2 の表面に、所定パターンの電極ペースト層を印刷法で形成した後、またはその前に、電極層1 2 a が形成されていない剥離層2 2 の表面に、電極層1 2 a と実質的に同じ厚みの余白パターン層2 4 を形成する。

【0 0 8 6】

図2（A）に示す余白パターン層2 4 は、電極段差吸収用印刷ペーストを用いる印刷法などの厚膜形成方法により、剥離層2 2 の表面に形成する事ができる。

厚膜法の1種であるスクリーン印刷法により、剥離層22の表面に余白パターン層(図2(A))を形成する場合には、以下のようにして行う。

【0087】

まず、電極段差吸収用印刷ペーストを準備する。電極段差吸収用印刷ペーストは、誘電体原料(セラミック粉末)と有機ビヒクルとを混練して得られる有機溶剤系ペーストで構成される。

【0088】

電極段差吸収用印刷ペーストを製造する際に用いる誘電体材料としては、グリーンシート10aを構成する誘電体と同じ誘電体粒子、かつ同じ平均粒径を有す誘電体を用いて作製される。電極段差吸収用印刷ペーストには、誘電体粒子(セラミック粉末)が、ペースト全体に対して30～50質量部、さらに好ましくは、40～50質量部の割合で含まれる。セラミック粉末の含有割合が少なすぎるとペースト粘度が小さくなり印刷が困難にある。また、セラミック粉末の含有割合が多すぎると、印刷厚みを薄くすることが困難になる傾向にある。

【0089】

有機ビヒクルは、バインダおよび溶剤を含有するものである。バインダとしては、例えばエチルセルロース、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、またはこれらの共重合体などが例示されるが、特にポリビニルブチラールなどのブチラール系が好ましい。

【0090】

この電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるブチラール系バインダの重合度は、グリーンシート10aを形成するためのペーストに含まれるバインダの重合度と同等以上、好ましくは高く設定してある。例えば、グリーンシート用ペーストに含まれるバインダとしてのポリビニルブチラールの重合度が1000～1700である場合に、電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダは、1400以上、さらに好ましくは1700以上、特に好ましくは2400以上の重合度を持つポリビニルブチラールまたはポリビニルアセタールである。なかでも、重合度2000以上の重合度をもつポリビニルアセタールが好ましい。

【0091】

電極段差吸収用印刷ペーストのバインダが、ポリビニルブチラールである場合、そのブチラール化度が64～74モル%の範囲にあるものが好ましい。また、ポリビニルアセタールである場合には、そのアセタール化度が66～74モル%であることが好ましい。

【0092】

バインダは、電極段差吸収用印刷ペースト中に、誘電体材料100質量部に対して、好ましくは3～10質量部含まれる。さらに好ましくは、4～8質量部含まれる事が好ましい。

【0093】

溶剤には、例えばテルピネオール、ブチルカルビトール、ケロシン等の公知のものは、いずれも使用可能である。その溶剤含有量は、ペースト全体に対して50～70質量部程度が好ましい。

【0094】

また、電極段差吸収用印刷ペーストには、分散剤、可塑剤および、または粘着剤、帯電除剤、といった各種添加剤が含有されても良い。

【0095】

分散剤としては、特に限定はないが、たとえば、エステル系重合体、カルボン酸といった高分子材料が用いられ、その含有量は、セラミック粉末100質量部に対して、好ましくは0.25～1.5質量部、さらに好ましくは0.5～1.0質量部含有される事が好ましい。

【0096】

可塑剤としては、特に限定はないが、例えば、フタル酸ベンジルブチル (BBP) などのフタル酸エステル、アジピン酸、燐酸エステル、グリコール類などが用いられる。その含有量は、バインダ100質量部に対して、10～200質量部、さらに好ましくは50～100質量部で含有される事が好ましい。

【0097】

帯電除剤としては、特に限定はないが、例えば、イミダゾリン系帯電除剤などが用いられ、その含有量は、セラミック粉末100質量部に対して0.1～0.

75質量部、さらに好ましくは0.25~0.5質量部で含有されることが好ましい。

【0098】

電極段差吸収用印刷ペーストの粘度は、剪断速度が8 [1/s] となる回転を付与したときの粘度が4~30 Pa·s、さらに好ましくは7~15 Pa·sである事が望ましい。ペースト粘度が、4 Pa·s以下となると印刷製版のメッシュからペーストが流れ出す等の不具合がでる傾向があり、30 Pa·s以上となるとレベリングが悪くなり塗膜の表面形状の悪化が著しくなる傾向がある。

【0099】

この電極段差吸収用印刷ペーストは、図2 (A) に示すように、電極層12a間の余白パターン部に印刷される。その後、電極層12aおよび余白パターン層12aは、必要に応じて乾燥される。乾燥温度は、特に限定されないが、好ましくは70~120°Cであり、乾燥時間は、好ましくは5~15分である。

【0100】

(3) 上記のキャリアシート20および30とは別に、図2 (A) に示すように、第3支持シートとしてのキャリアシート26の表面に接着層28が形成してある接着層転写用シートを準備する。キャリアシート26は、キャリアシート20および30と同様なシートで構成される。

【0101】

接着層28の組成は、離型剤を含まない以外は、剥離層22と同様である。すなわち、接着層28は、バインダと、可塑剤と、離型剤とを含む。接着層28には、グリーンシート10aを構成する誘電体と同じ誘電体粒子を含ませても良いが、誘電体粒子の粒径よりも厚みが薄い接着層を形成する場合には、誘電体粒子を含ませない方がよい。また、接着層28に誘電体粒子を含ませる場合には、その誘電体粒子の粒径は、グリーンシートに含まれる誘電体粒子の粒径より小さいことが好ましい。

【0102】

可塑剤は、接着層28中に、バインダ100質量部に対して、0~200質量部、好ましくは20~200質量部、さらに好ましくは50~100質量部で含

まれることが好ましい。

【0103】

接着層 28 は、さらに帯電除剤を含み、当該帯電除剤は、イミダゾリン系界面活性剤の中の 1 つを含み、帯電除剤の重量基準添加量は、バインダ（有機高分子材料）の重量基準添加量以下であることが好ましい。すなわち、帯電除剤は、接着層 28 中に、バインダ 100 質量部に対して、0～200 質量部、好ましくは 20～200 質量部、さらに好ましくは 50～100 質量部で含まれることが好ましい。

【0104】

接着層 28 の厚みは、0.02～0.3 μm 程度が好ましく、しかもグリーンシートに含まれる誘電体粒子の平均粒径よりも薄いことが好ましい。また、接着層 28 の厚みが、グリーンシート 10a の厚みの 1/10 以下であることが好ましい。

【0105】

接着層 28 の厚みが薄すぎると、接着力が低下し、厚すぎると、その接着層の厚みに依存して焼結後の素子本体の内部に隙間ができやすく、その体積分の静電容量が著しく低下する傾向にある。

【0106】

接着層 28 は、第 3 支持シートとしてのキャリアシート 26 の表面に、たとえばバーコーター法、ダイコータ法、リバースコーター法、ディップコーター法、キスコーター法などの方法により形成され、必要に応じて乾燥される。乾燥温度は、特に限定されないが、好ましくは室温～80℃であり、乾燥時間は、好ましくは 1～5 分である。

【0107】

(4) 図 2 (A) に示す電極層 12a および余白パターン層 24 の表面に、接着層を形成するために、本実施形態では、転写法を採用している。すなわち、図 2 (B) に示すように、キャリアシート 26 の接着層 28 を、図 2 (B) に示すように、電極層 12a および余白パターン層 24 の表面に押し付け、加熱加圧して、その後キャリアシート 26 を剥がすことにより、図 2 (C) に示すように、

接着層 28 を、電極層 12 a および余白パターン層 24 の表面に転写する。なお、接着層 28 の転写は、図 3 (A) に示すグリーンシート 10 a の表面に対して行っても良い。

【0108】

転写時の加熱温度は、40～100℃が好ましく、また、加圧力は、0.2～15MPaが好ましい。加圧は、プレスによる加圧でも、カレンダーロールによる加圧でも良いが、一対のロールにより行うことが好ましい。

【0109】

その後、電極層 12 a を、図 3 (A) に示すキャリアシート 30 の表面に形成してあるグリーンシート 10 a の表面に接着する。そのために、図 3 (B) に示すように、キャリアシート 20 の電極層 12 a および余白パターン層 24 を、接着層 28 を介して、グリーンシート 10 a の表面にキャリアシート 20 と共に押し付け、加熱加圧して、図 3 (C) に示すように、電極層 12 a および余白パターン層 24 を、グリーンシート 10 a の表面に転写する。ただし、グリーンシート側のキャリアシート 30 が引き剥がされることから、グリーンシート 10 a 側から見れば、グリーンシート 10 a が電極層 12 a および余白パターン層 24 に接着層 28 を介して転写される。

【0110】

この転写時の加熱および加圧は、プレスによる加圧・加熱でも、カレンダーロールによる加圧・加熱でも良いが、一対のロールにより行うことが好ましい。その加熱温度および加圧力は、接着層 28 を転写するときと同様である。

【0111】

図 2 (A) ～図 3 (C) に示す工程により、単一のグリーンシート 10 a 上に、単一層の所定パターンの電極層 12 a が形成される。電極層 12 a が形成されたグリーンシート 10 a を積層させるには、たとえば図 4 (A) ～図 6 (C) に示す工程を繰り返せばよい。なお、図 4 (A) ～図 6 (C) において、図 3 (A) ～図 4 (C) に示す部材と共通する部材には、同一の符号を付し、その説明を一部省略する。

【0112】

まず、図4 (A) ~図4 (C) に示すように、グリーンシート10aにおける反電極層側表面（裏面）に、接着層28を転写する。その後に、図5 (A) ~図5 (C) に示すように、接着層28を介して、グリーンシート10aの裏面に電極層12aおよび余白パターン層24を転写する。

【0113】

次に、図6 (A) ~図6 (C) に示すように、接着層28を介して、電極層12aおよび余白パターン層24の表面に、グリーンシート10aを転写する。その後は、これらの転写を繰り返せば、図7に示すように、電極層12aおよびグリーンシート10aが交互に多数積層された積層ブロックが得られる。

【0114】

なお、図5 (C) ~図6 (C) に示す工程を採用することなく、図5 (B) に示す工程から、下側のキャリアシート20を剥がすのではなく、上側のキャリアシートを剥がし、その上に、図4 (C) に示す積層体ユニットU1を積層しても良い。その後に、再度、上側のキャリアシート20を剥がし、その上に、図4 (C) に示す積層体ユニットU1を積層して、再度、上側のキャリアシート20を剥がす動作を繰り返しても、図7に示すように、電極層12aおよびグリーンシート10aが交互に多数積層された積層ブロックが得られる。図4 (C) に示す積層体ユニットU1を積層する方法の方が、積層作業効率に優れている。

【0115】

グリーンシートの積層数が少ない場合には、この積層ブロック単独で、次工程における焼成工程を行う。また、必要に応じて、このような複数の積層ブロックを、前記と同様にして転写法により形成する接着層28を介して、積層して、より多層の積層体としても良い。

【0116】

(5) その後、図8に示すように、この積層体の下面に、外層用のグリーンシート40（電極層が形成されていないグリーンシートを複数積層した厚めの積層体）を積層し、積層体の全体を吸引保持台50で支持する。その後に、上側のキャリアシート20を引き剥がし、同様にして外層用のグリーンシート40を積層体の上部に形成した後、最終加圧を行う。

【0117】

最終加圧時の圧力は、好ましくは10～200MPaである。また、加熱温度は、40～100℃が好ましい。その後に、積層体を所定サイズに切断し、グリーンチップを形成する。このグリーンチップは、脱バインダ処理、焼成処理が行われ、そして、誘電体層を再酸化させるため、熱処理が行われる。

【0118】

脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、内部電極層の導電体材料にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

【0119】

昇温速度：5～300℃/時間、特に10～50℃/時間、

保持温度：200～400℃、特に250～350℃、

保持時間：0.5～20時間、特に1～10時間、

雰囲気：加湿したN₂とH₂との混合ガス。

【0120】

焼成条件は、下記の条件が好ましい。

昇温速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間、

保持温度：1100～1300℃、特に1150～1250℃、

保持時間：0.5～8時間、特に1～3時間、

冷却速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間、

雰囲気ガス：加湿したN₂とH₂との混合ガス等。

【0121】

ただし、焼成時の空気雰囲気中の酸素分圧は、10⁻²Pa以下、特に10⁻²～10⁻⁸Paにて行うことが好ましい。前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にあり、また、酸素分圧があまり低すぎると、内部電極層の電極材料が異常焼結を起こし、途切れてしまう傾向にある。

【0122】

このような焼成を行った後の熱処理は、保持温度または最高温度を、好ましくは1000℃以上、さらに好ましくは1000～1100℃として行うことが好ましい。熱処理時の保持温度または最高温度が、前記範囲未満では誘電体材料の

酸化が不十分なために絶縁抵抗寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲をこえると内部電極のNiが酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。熱処理の際の酸素分圧は、焼成時の還元雰囲気よりも高い酸素分圧であり、好ましくは 10^{-3} Pa \sim 1 Pa、より好ましくは 10^{-2} Pa \sim 1 Paである。前記範囲未満では、誘電体層2の再酸化が困難であり、前記範囲をこえると内部電極層3が酸化する傾向にある。そして、そのほかの熱処理条件は下記の条件が好ましい。

【0 1 2 3】

保持時間：0 \sim 6時間、特に2 \sim 5時間、

冷却速度：50 \sim 500℃/時間、特に100 \sim 300℃/時間、

雰囲気用ガス：加湿したN₂ ガス等。

【0 1 2 4】

なお、N₂ ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は0 \sim 75℃程度が好ましい。また脱バインダ処理、焼成および熱処理は、それぞれを連続して行っても、独立に行ってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、熱処理の保持温度に達したときに雰囲気を変更して熱処理を行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度までN₂ ガスあるいは加湿したN₂ ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、熱処理時の保持温度まで冷却した後は、再びN₂ ガスあるいは加湿したN₂ ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、熱処理に際しては、N₂ ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、熱処理の全過程を加湿したN₂ ガス雰囲気としてもよい。

【0 1 2 5】

このようにして得られた焼結体（素子本体4）には、例えばバレル研磨、サンドブラスト等にて端面研磨を施し、端子電極用ペーストを焼きつけて端子電極6，8が形成される。端子電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿したN₂

と H_2 との混合ガス中で $600 \sim 800^\circ C$ にて 10 分間～1 時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、端子電極 6, 8 上にめっき等を行うことによりパッド層を形成する。なお、端子電極用ペーストは、上記した電極ペーストと同様にして調製すればよい。

このようにして製造された本発明の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

【0126】

本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法では、グリーンシートとして、特定範囲の重合度、特定範囲のブチラール化度、しかも残留アセチル基量が所定値以下のポリビニルアセタール樹脂をバインダとして用いる。そのため、たとえば $5 \mu m$ 以下程度に極めて薄いグリーンシート 10 a であっても、キャリアシート 30 からの剥離に耐えうる強度を有し、かつ良好な接着性およびハンドリング性を有する。また、シート 10 a の表面粗さも小さく、且つスタック性に優れている。そのため、グリーンシート 10 a を、電極層 12 a を介して多数積層することが容易になり、必要に応じて、接着層 28 を省略して積層することも可能である。

【0127】

また、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法では、特定種類の分散剤であって、HLB が特定範囲の分散剤を用いている。そのため、たとえば $5 \mu m$ 以下程度に極めて薄いグリーンシート 10 a であっても、キャリアシート 30 からの剥離に耐えうる強度を有し、かつ良好な接着性およびハンドリング性を有する。また、シート 10 a の表面粗さも小さく、且つスタック性に優れている。そのため、グリーンシート 10 a を、電極層 12 a を介して多数積層することが容易になり、必要に応じて、接着層 28 を省略して積層することも可能である。

【0128】

さらに、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法では、誘電体ペーストに帯電助剤を含み、その帯電助剤が、イミダゾリン系帯電除剤である。そのため、たとえば $5 \mu m$ 以下程度に極めて薄いグリーンシート 10 a であって

も、支持体としてのキャリアシート 3 0 からの剥離に耐えうる強度を有し、キャリアシート 3 0 からの剥離時などに発生する静電気を抑制し、かつ良好な接着性およびハンドリング性を有するグリーンシート 1 0 a を製造することができる。また、シート 1 0 a の表面粗さも小さく、且つスタック性に優れている。そのため、グリーンシート 1 0 a を、電極層 1 2 a を介して多数積層することが容易になり、必要に応じて、接着層 2 8 を省略して積層することも可能である。

【0 1 2 9】

また、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法では、グリーンシート 1 0 a が破壊または変形されることなく、グリーンシート 1 0 a の表面に高精度に乾式タイプの電極層 1 2 a を容易且つ高精度に転写することが可能である。

【0 1 3 0】

さらに、本実施形態の製造方法では、電極層またはグリーンシートの表面に、転写法により接着層 2 8 を形成し、その接着層 2 8 を介して、電極層 1 2 a をグリーンシート 1 0 a の表面に接着する。接着層 2 8 を形成することで、電極層 1 2 a をグリーンシート 1 0 a の表面に接着させて転写する際に、高い圧力や熱が不要となり、より低圧および低温での接着が可能になる。したがって、グリーンシート 1 0 a が極めて薄い場合でも、グリーンシート 1 0 a が破壊されることはなくなり、電極層 1 2 a およびグリーンシート 1 0 a を良好に積層することができ、短絡不良なども発生しない。

【0 1 3 1】

また、たとえば接着層 2 8 の接着力を、剥離層 2 2 の粘着力よりも強くし、しかも、剥離層 2 2 の粘着力を、グリーンシート 1 0 a とキャリアシート 3 0 との粘着力よりも強くすることなどにより、グリーンシート 1 0 a 側のキャリアシート 3 0 を選択的に容易に剥離することができる。

【0 1 3 2】

さらにまた、本実施形態では、電極層 1 2 a またはグリーンシート 1 0 a の表面に接着層 2 8 をダイレクトに塗布法などで形成せずに、転写法により形成することから、接着層 2 8 の成分が電極層 1 2 a またはグリーンシート 1 0 a に染み

込むことがないと共に、極めて薄い接着層 28 の形成が可能になる。たとえば接着層 28 の厚みは、 $0.02 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 程度に薄くすることができる。接着層 28 の厚みは薄くとも、接着層 28 の成分が電極層 12a またはグリーンシート 10a に染み込むことがないことから、接着力は十分であり、しかも、電極層 12a またはグリーンシート 10a の組成に悪影響を与えるおそれがない。

【0133】

特に本実施形態では、図 2 (A) に示す電極層 12a の余白パターン部に、余白パターン層 24 を形成する際に、電極段差吸収用印刷ペーストの粘度が極端に低下せず、極めて薄い余白パターン層であっても、良好に印刷が可能になる。また、電極段差吸収用印刷ペースト中に含まれるバインダ樹脂の量を増大させる必要がないので、積層体の脱バインダ時に、シート間のデラミネーションなどが発生するおそれも少ない。

【0134】

なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

たとえば、本発明の方法は、積層セラミックコンデンサの製造方法に限らず、その他の積層型電子部品の製造方法としても適用することが可能である。

【0135】

【実施例】

以下、本発明をさらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0136】

実施例 1

グリーンシート用ペーストの作製

セラミック粉体の出発原料として BaTiO_3 粉体 (BT-02/堺化学工業 (株)) を用いた。この BaTiO_3 粉体 100 質量部に対して、 $(\text{Ba}0.6\text{Ca}0.4)\text{SiO}_3$: 1.48 質量部、 Y_2O_3 : 1.01 質量部、 MgCO_3 : 0.72 質量%、 Cr_2O_3 : 0.13 質量%、および V_2O_5 : 0.045 質量% になるようにセラミック粉体副成分添加物を用意

した。

【0137】

初めに、副成分添加物のみをボールミルで混合し、スラリー化した。すなわち、副成分添加物（合計量 8.8 g）と、エタノール／*n*-プロパノールが 1 : 1 の溶剤（16 g）とを、ボールミルにより、20 時間予備粉碎を行った。次に、 BaTiO_3 : 191.2 g に対して、副成分添加物の予備粉碎スラリーと、エタノール : 38 g と、*n*-プロパノール : 38 g と、キシレン : 28 g と、ミネラルスピリット : 14 g と、可塑剤成分としての DOP（フタル酸ジオクチル） : 6 g と、分散剤としてのポリエチレングリコール系のノニオン性分散剤（HLB = 5 ~ 6） : 1.4 g とを添加し、ボールミルによって、4 時間混合した。なお、分散剤としてのポリエチレングリコール系のノニオン性分散剤（HLB = 5 ~ 6）としては、ポリエチレングリコールと脂肪酸エステルブロックポリマーを用いた。

【0138】

次に、この分散ペーストに、バインダ樹脂として、積水化学社製 BH6（ポリビニルブチラール樹脂／PVB）の 15 % ラッカー（積水化学社製 BH6 を、エタノール／*n*-プロパノール = 1 : 1 で溶解）を固形分として 6 質量 % 添加した（ラッカー添加量として、80 g）。その後 16 時間、ボールミルすることによって、セラミックペースト（グリーンシート用ペースト）とした。

【0139】

バインダ樹脂としてのポリビニルブチラール樹脂の重合度は、1400 であり、そのブチラール化度は、69 % ± 3 % であり、残留アセチル基量は、3 ± 2 % であった。このバインダ樹脂は、セラミックス粉体（セラミック粉体副成分添加物を含む）100 質量部に対して 6 質量部でセラミックペースト中に含まれていた。また、セラミックペーストにおけるセラミックス粉体とバインダ樹脂と可塑剤との合計の体積を 100 体積 % とした場合に、セラミックス粉体が占める体積割合は、67.31 体積 % であった。また、そのペースト全体におけるセラミック粉体の質量割合は、49 質量 % であった。

【0140】

また、可塑剤としてのDOPは、バインダ樹脂100質量部に対して、50質量部でセラミックペースト中に含まれていた。水は、セラミック粉体100質量部に対して、2質量部含まれていた。分散剤としてのポリエチレングリコール系のノニオン性分散剤は、セラミック粉体100質量部に対して、0.7質量部含まれていた。

【0141】

また、ペースト中には、セラミックス粉体100質量部に対して、炭化水素系溶剤、工業用ガソリン、ケロシン、ソルベントナフサの内の少なくとも何れか1つであるミネラルスピリットが、5質量部添加されていた。さらに、ペースト中には、溶剤として、アルコール系溶剤と芳香族系溶剤とを含み、アルコール系溶剤と芳香族系溶剤との合計質量を100質量部として、芳香族系溶剤としてのトルエンが15質量部含まれていた。

【0142】

グリーンシートの作製

上記のようにして得られたペーストをワイヤーバーコーターによって、図3（A）に示す支持フィルムとしてのPETフィルム上に1.2 μ mの厚みで塗布し、乾燥することでグリーンシート10aを作製した。塗布速度は50m/min、乾燥条件は、乾燥炉内の温度が60℃～70℃、乾燥時間が2分であった。

【0143】

剥離層用ペースト

前記のグリーンシート用ペーストにおけるBaTiO₃をBT-01にした以外は、グリーンシート用ペーストと同様にしてペーストを作製し、そのペーストを、エタノール：プロパノール：キシレン（42.5：42.5：15）の混合溶剤によって5倍に希釈したものを、剥離用ペーストとした。

【0144】

接着層用ペースト

接着層用ペーストとしては、有機ビヒクルを用いた。具体的には、ポリビニルブチラール樹脂を100質量部に対して、可塑剤としてフタル酸ビス（2ヘチルヘキシル）DOP：50質量部、MEK：900重量部の混合溶液を、MEKで

更に 1 0 倍に希釈し、接着層用ペーストとした。

【0 1 4 5】

内部電極用ペースト（転写される電極層用ペースト）

平均粒径が 0. 2 μ m の N i 粒子 1 0 0 質量部に対して、

B a T i O ₃ 粉末（B T - 0 1 / 堺化学工業（株））：2 0 重量部、

有機ビヒクル：5 8 質量部（ポリビニルブチラール樹脂 8 質量部をターピネオール 9 2 質量部に溶解したもの）、

可塑剤としてフタル酸ビス（2 ヘチルヘキシル）D O P：5 0 質量部、

ターピネオール：5 質量部、

分散剤：1 重量部、

アセトン：4 5 重量部、

を添加して、3 本ロールにより混練し、スラリー化して内部電極用ペーストとした。

【0 1 4 6】

電極段差吸収用印刷ペーストの作製

セラミック粉末および副成分添加物として、グリーンシート用ペースト用に用いたものと同じものを、同じ配合比となるように用意した。

【0 1 4 7】

セラミック粉末および副成分添加物（1 5 0 g）に、エステル系重合体の分散剤（1. 5 g）と、テルピネオール（5 g）と、アセトン（6 0 g）と、可塑剤としてフタル酸ジオクチル（5 g）とを加えて、4 時間混合した。次に、この混合液に、積水化学社製の B H 6（重合度：1 4 5 0、ブチラール化度：6 9 モル % \pm 3 % のポリビニルブチラール樹脂）の 8 % ラッカー（ラッカー全量に対して、ポリビニルブチラールが 8 質量 %、テルピネオールが 9 2 質量 %）を、1 2 0 g の量で加えて 1 6 時間混合した。その後、余剰溶剤のアセトンを除去し、粘度調整としてテルピネオールを 4 0 ~ 1 0 0 g 加えることでペーストを作製した。

【0 1 4 8】

ペースト全量に対してセラミック粉末が 4 0 質量 % となるよう粘度調整したペーストの粘度は、6 P a \cdot s であり、4 6 質量 % となるよう粘度調整したペースト

トの粘度は、 $12 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、48質量%となるよう粘度調整したペーストの粘度は、 $14 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であった(図9(B)の◆)。

【0149】

なお、ペーストの粘度は、HAAKE社RV20式円錐円盤粘度計を用い、 25°C において剪断速度が $8 [1/\text{s}]$ となる回転を付与したときの粘度を測定した。

【0150】

グリーンシートの形成、接着層および電極層の転写

まず、上記の誘電体グリーンシート用ペーストを用いて、PETフィルム(第2支持シート)上に、ワイヤーバーコーターを用いて、厚み $1.2 \mu\text{m}$ のグリーンシートを形成した。次に、それとは別のPETフィルム(第1支持シート)上に、剥離層を形成するために、上記の剥離層用ペーストを、ワイヤーバーコーターにより塗布乾燥させて $0.2 \mu\text{m}$ の剥離層を形成した。

【0151】

剥離層の表面に、電極層12aおよび余白パターン層24を形成した。電極層12aは、上記の内部電極用ペーストを用いた印刷法により、 $1 \mu\text{m}$ の厚みで形成した。余白パターン層24は、上記の電極段差吸収用印刷ペーストを用いた印刷法により、 $1 \mu\text{m}$ の厚みで形成した。電極段差吸収用印刷ペーストを用いた印刷に際しては、そのペーストが印刷製版のメッシュから流れ出すなどの不都合は観察されなかった。

【0152】

また、別のPETフィルム(第3支持シート)の上に、接着層28を形成した。接着層28は、上記の接着層用ペーストを用いワイヤーバーコーターにより、 $0.1 \mu\text{m}$ の厚みで形成した。

【0153】

まず、電極層12aおよび余白パターン層24の表面に、図2に示す方法で接着層28を転写した。転写時には、一对のロールを用い、その加圧力は、 1 MPa 、温度は、 80°C であり、転写は、良好に行えることが確認できた。

【0154】

次に、図3に示す方法で、接着層28を介してグリーンシート10aの表面に内部電極層12aおよび余白パターン層24を接着（転写）した。転写時には、一對のロールを用い、その加圧力は、1MPa、温度は、80°Cであり、転写は、良好に行えることが確認できた。

【0155】

次に、図4～図6に示す方法で、次々に、内部電極層12aおよびグリーンシート10aを積層し、最終的に、100層の内部電極層12aの積層が可能であった。その積層体を観察した結果、グリーンシート間における電極層の段差を良好に解消し、シート間のデラミネーションや積層体の変形などを有効に防止することができることが確認できた。

【0156】

実施例2

重合度2400およびブチラール化度が69モル%±3%のポリビニルブチラール樹脂を用いる以外は、実施例1と同様にして、電極段差吸収用印刷ペーストを作製した。ペースト全量に対してセラミック粉末が38質量%となるよう粘度調整したペーストの粘度は、6Pa・sであり、41質量%となるよう粘度調整したペーストの粘度は、11Pa・sであり、43質量%となるよう粘度調整したペーストの粘度は、14Pa・sであった（図9（B）の■）。

【0157】

実施例3

重合度2400およびアセタール化度が74モル%±3%のポリビニルアセタール樹脂を用いる以外は、実施例1と同様にして、電極段差吸収用印刷ペーストを作製した。ペースト全量に対してセラミック粉末が35質量%となるよう粘度調整したペーストの粘度は、6Pa・sであり、40質量%となるよう粘度調整したペーストの粘度は、13Pa・sであり、43質量%となるよう粘度調整したペーストの粘度は、15Pa・sであった（図9（B）の▲）。

【0158】

さらに、電極段差吸収用印刷ペースト中におけるセラミック粉体の質量%（図9（A）の横軸／質量%）を変化させたときの印刷可能な厚み（図9（A）の縦

軸/ μm) を調べた結果を図 9 (A) に示す。

【0159】

図 9 (A) および図 9 (B) から分かるように、印刷厚みを可能な限り小さく (たとえば $1\mu\text{m}$ 以下) するためには、電極段差吸収用印刷ペースト中のバインダ樹脂の重合度は、グリーンシート用ペーストのバインダ樹脂の重合度よりも大きく、好ましくは 1400 以上、さらに好ましくは 1450 以上、特に好ましくは 2000 以上であることが確認できた。また、印刷厚みを可能な限り小さく (たとえば $1\mu\text{m}$ 以下) するためには、ペースト中のセラミック粉体の質量%は、好ましくは 30～50 であることが確認できた。

【0160】

なお、ペーストの粘度が $4\text{Pa}\cdot\text{s}$ より低下すると、ペーストが印刷製版のメッシュから流れ出すなどの問題が確認された。したがって、ペーストの粘度は、好ましくは $4\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上、さらに好ましくは $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上であることが確認できた。

【0161】

比較例 1

電極段差吸収用印刷ペーストのバインダ樹脂として、グリーンシート用ペーストのバインダ樹脂の重合度よりも低い重合度である重合度 800 のポリビニルブチラール樹脂を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、電極段差吸収用印刷ペーストを作製した結果、粘度低下のため、印刷製版のメッシュからペーストが流れ出すなどの不都合が観察された。

【0162】

参考例 1

ペースト中のセラミック粉体の質量%を、本発明の好ましい範囲の下限から外れている 30 質量%未満とした以外は、実施例 1 と同様にして、電極段差吸収用印刷ペーストを作製した結果、ペースト粘度低下のため、印刷製版のメッシュからペーストが流れ出すなどの不都合が観察された。

【0163】

参考例 2

ペースト中のセラミック粉体の質量%を、本発明の好ましい範囲の上限から外れている 5 5 質量%とした以外は、実施例 1 と同様にして、電極段差吸収用印刷ペーストを作製した結果、ペースト粘度が上昇し、印刷安定性が損なわれるなどの不都合が観察された。

【0 1 6 4】

参考例 3

電極段差吸収用印刷ペーストのバインダ樹脂のブチラール化度を、本発明の好ましい範囲の上限から外れる 7 7 モル%とした以外は、実施例 1 と同様にして、電極段差吸収用印刷ペーストを作製した結果、ペースト粘度低下のため、印刷製版のメッシュからペーストが流れ出すなどの不都合が観察された。

【0 1 6 5】

参考例 4

電極段差吸収用印刷ペーストのバインダ樹脂のブチラール化度を、本発明の好ましい範囲の下限から外れる 6 3 モル%とした以外は、実施例 1 と同様にして、電極段差吸収用印刷ペーストを作製した結果、バインダの溶解が悪く粘調なペーストとならないなどの不都合が観測された。

【0 1 6 6】

参考例 5

電極段差吸収用印刷ペーストのバインダ樹脂のアセタール化度を、本発明の好ましい範囲の上限から外れる 7 7 モル%とした以外は、実施例 1 と同様にして、電極段差吸収用印刷ペーストを作製した結果、バインダの溶解が悪く粘調なペーストとならないなどの不都合が観測された。

【0 1 6 7】

参考例 6

電極段差吸収用印刷ペーストのバインダ樹脂のブチラール化度を、本発明の好ましい範囲の下限から外れる 6 2 モル%とした以外は、実施例 1 と同様にして、電極段差吸収用印刷ペーストを作製した結果、ペースト粘度低下のため、印刷製版のメッシュからペーストが流れ出すなどの不都合が観察された。

【0 1 6 8】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、グリーンシートおよび／または電極層の厚みが極めて薄い場合でも、グリーンシート間における電極層の段差を良好に解消し、シート間のデラミネーションや積層体の変形などを有効に防止することができる電極段差吸収用印刷ペーストと電子部品の製造方法を提供することができる。そのため、電子部品の薄層化および多層化に適した電極段差吸収用印刷ペーストと電子部品の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの概略断面図である。

【図 2】 図 2 (A) ～図 2 (C) は電極層の転写方法を示す要部断面図である。

【図 3】 図 3 (A) ～図 3 (C) は図 2 の続きの工程を示す要部断面図である。

【図 4】 図 4 (A) ～図 4 (C) は電極層が接着されたグリーンシートの積層方法を示す要部断面図である。

【図 5】 図 5 (A) ～図 5 (C) は図 4 の続きの工程を示す電極層が接着されたグリーンシートの積層方法を示す要部断面図である。

【図 6】 図 6 (A) ～図 6 (C) は図 5 の続きの工程を示す要部断面図である。

【図 7】 図 7 は図 6 の続きの工程を示す要部断面図である。

【図 8】 図 8 は図 7 の続きの工程を示す要部断面図である。

【図 9】 図 9 (A) は電極段差吸収用印刷ペースト中のセラミック粉体の質量%と印刷厚みとの関係を示すグラフ、図 9 (B) は電極段差吸収用印刷ペースト中のセラミック粉体の質量%と粘度との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

2… 積層セラミックコンデンサ

4… コンデンサ素体

6, 8… 端子電極

1 0 … 誘電体層

1 0 a … グリーンシート

1 2 … 内部電極層

1 2 a … 電極層

2 0 … キャリアシート（第 1 支持シート）

2 2 … 剥離層

2 4 … 余白パターン層

2 6 … キャリアシート（第 3 支持シート）

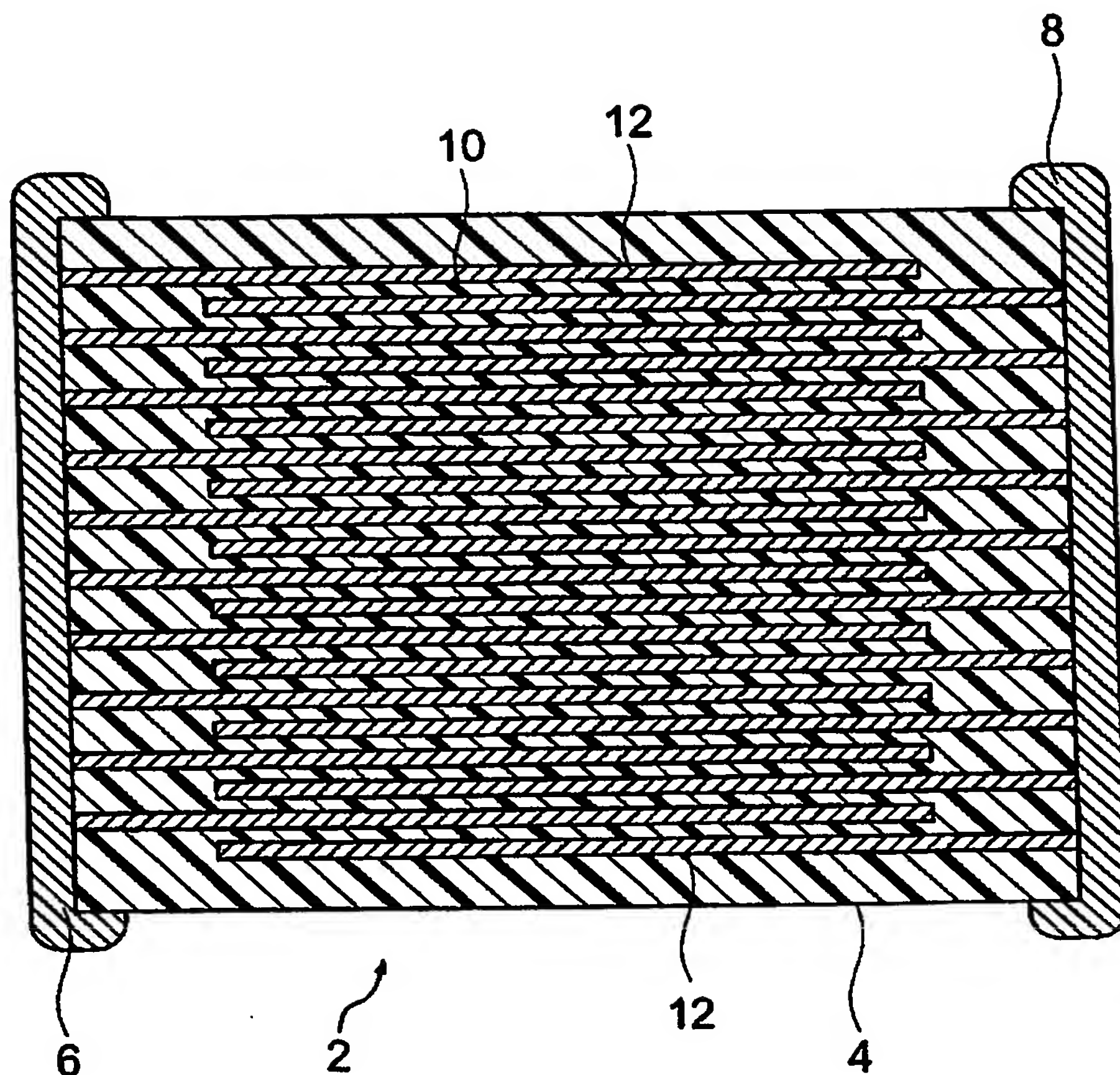
2 8 … 接着層

3 0 … キャリアシート（第 2 支持シート）

【書類名】 図面

【図 1】

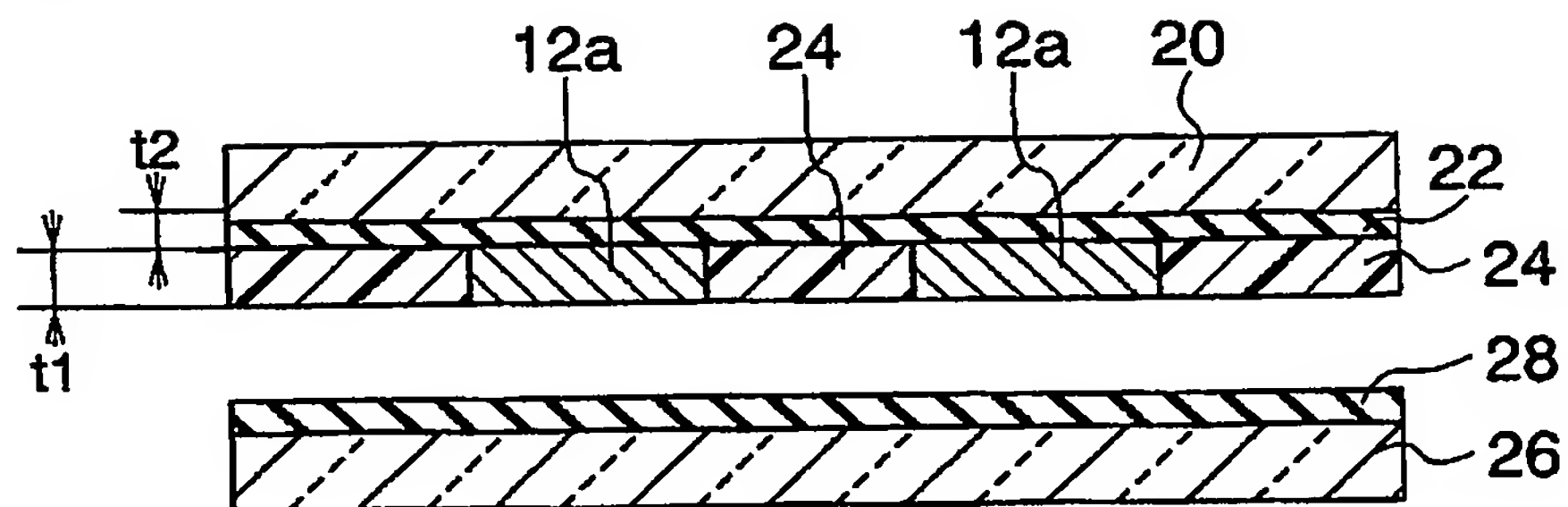
図 1



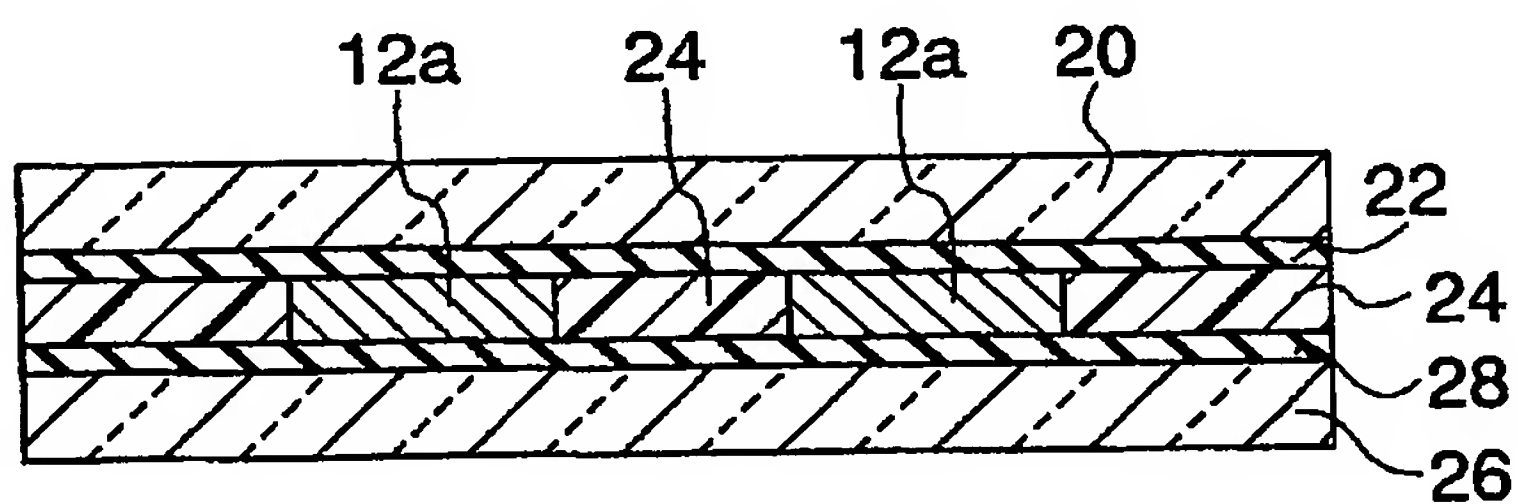
【図 2】

図 2

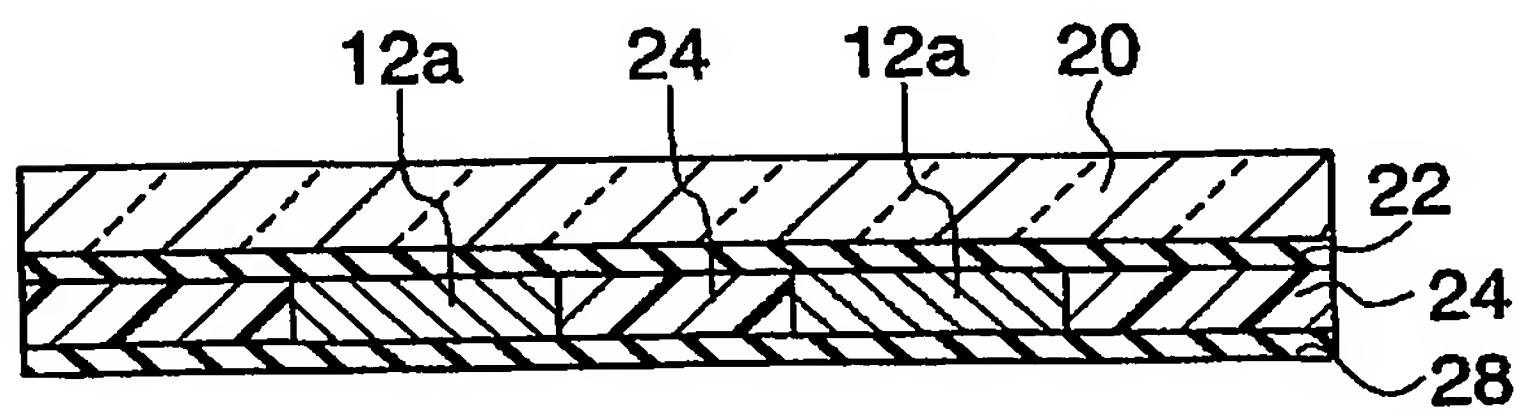
(A)



(B)



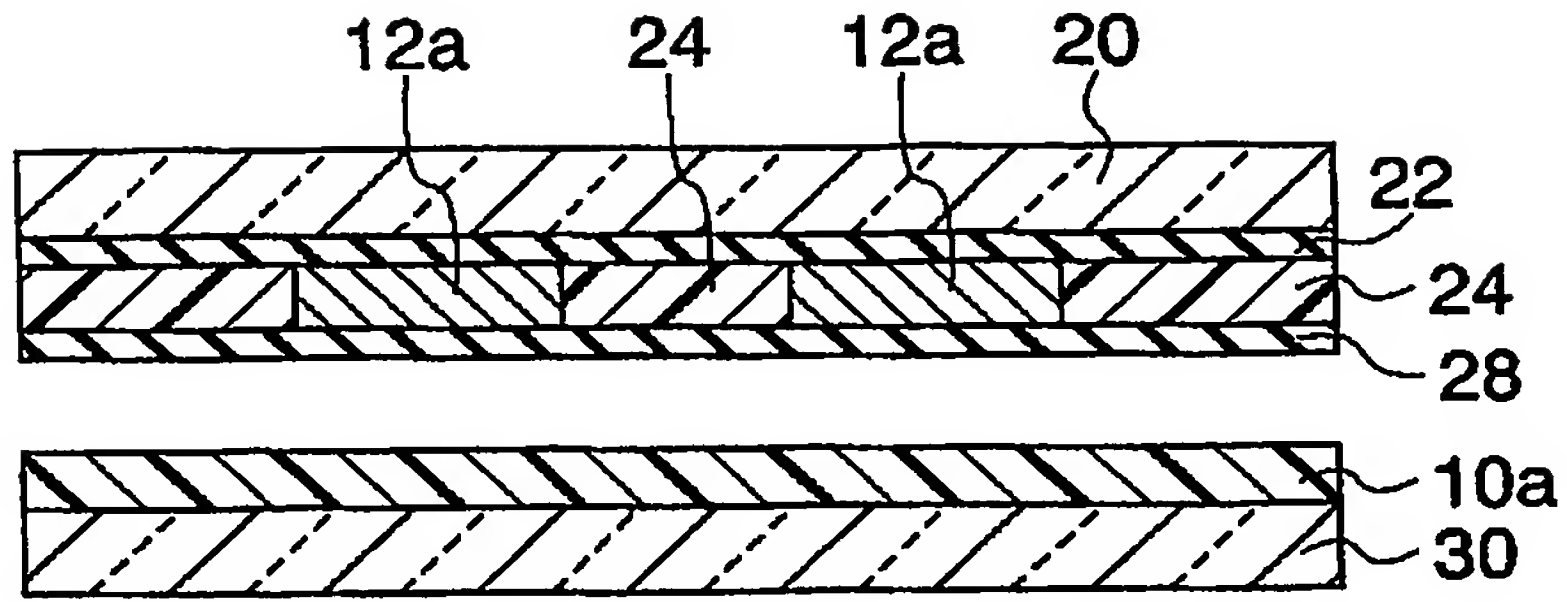
(C)



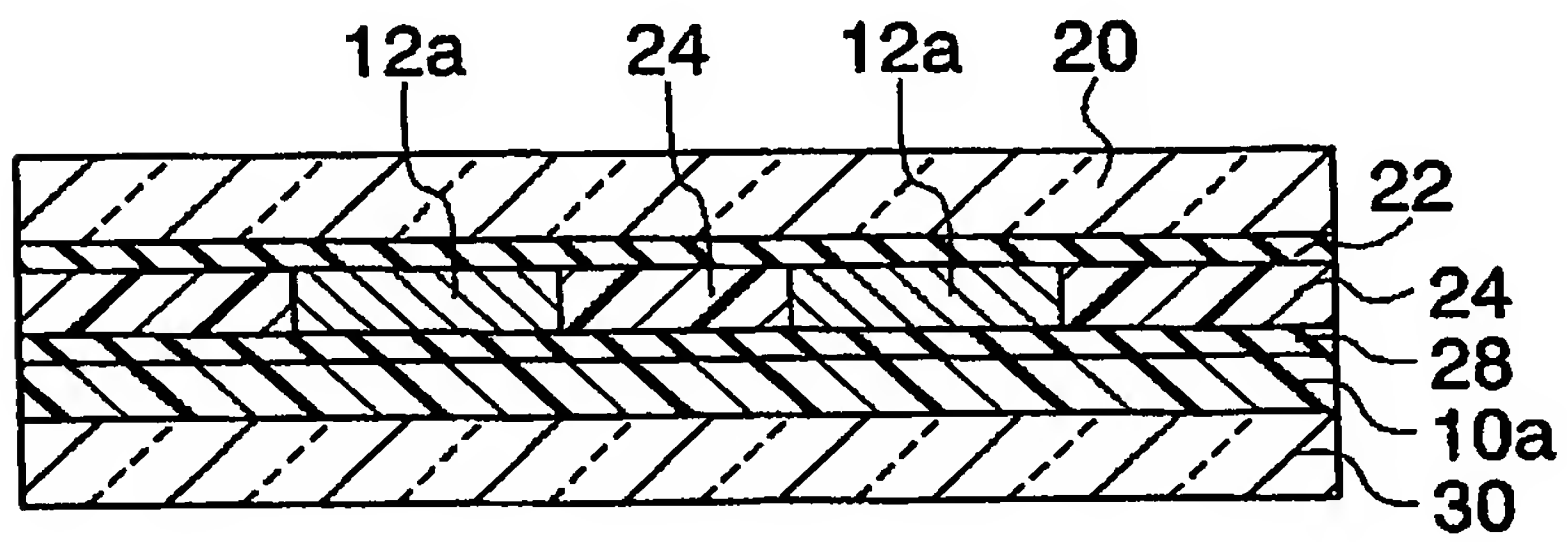
【図 3】

図 3

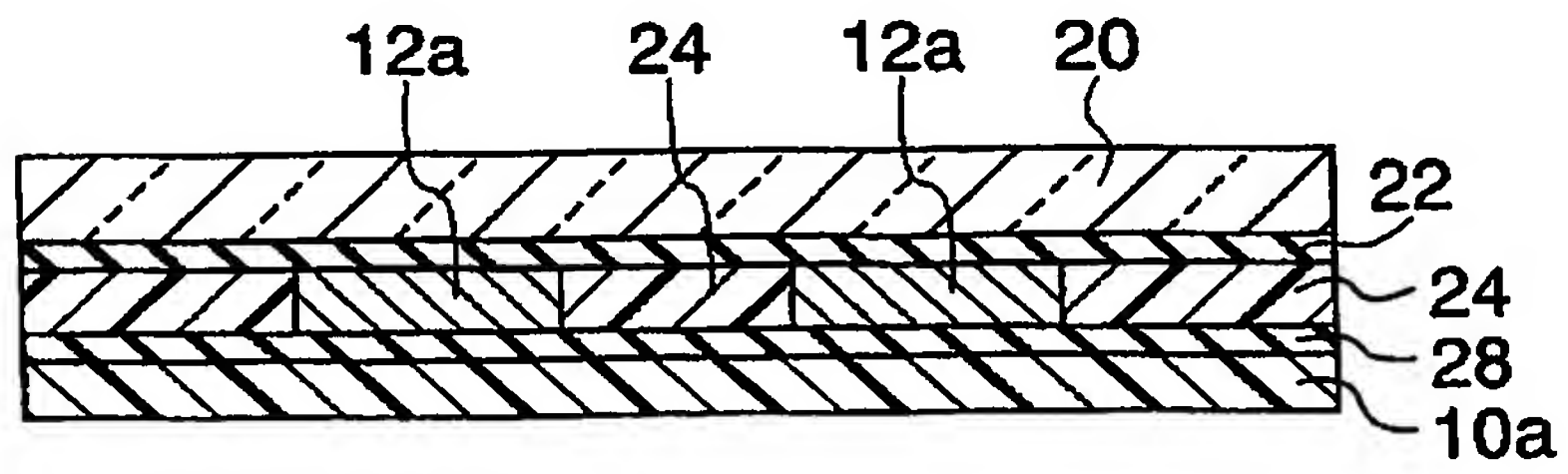
(A)



(B)



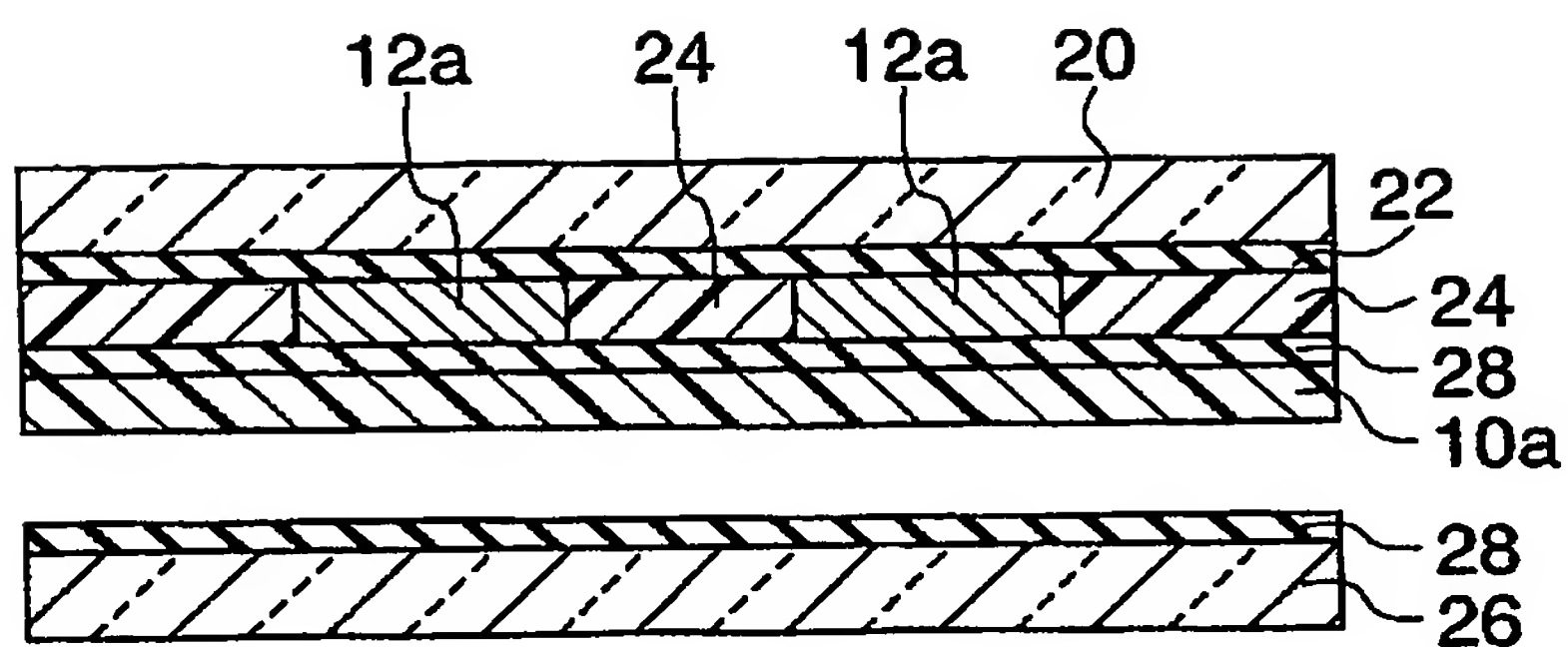
(C)



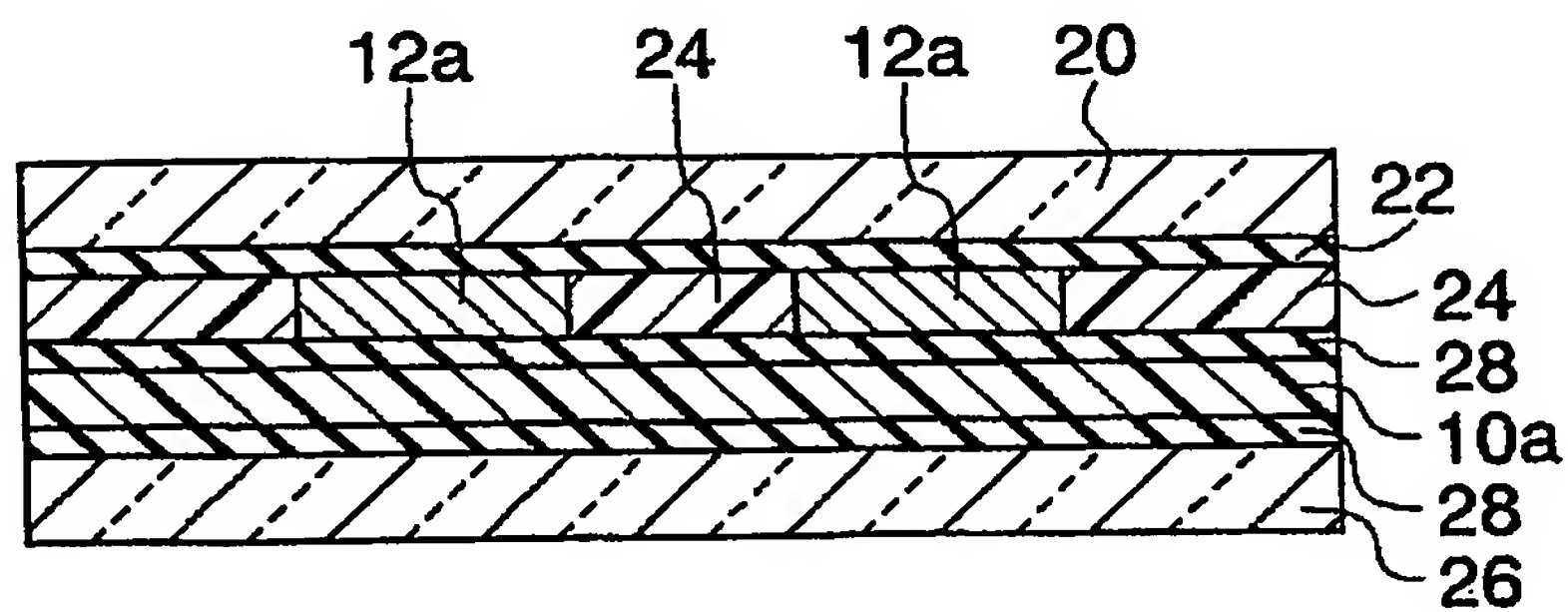
【図 4】

図 4

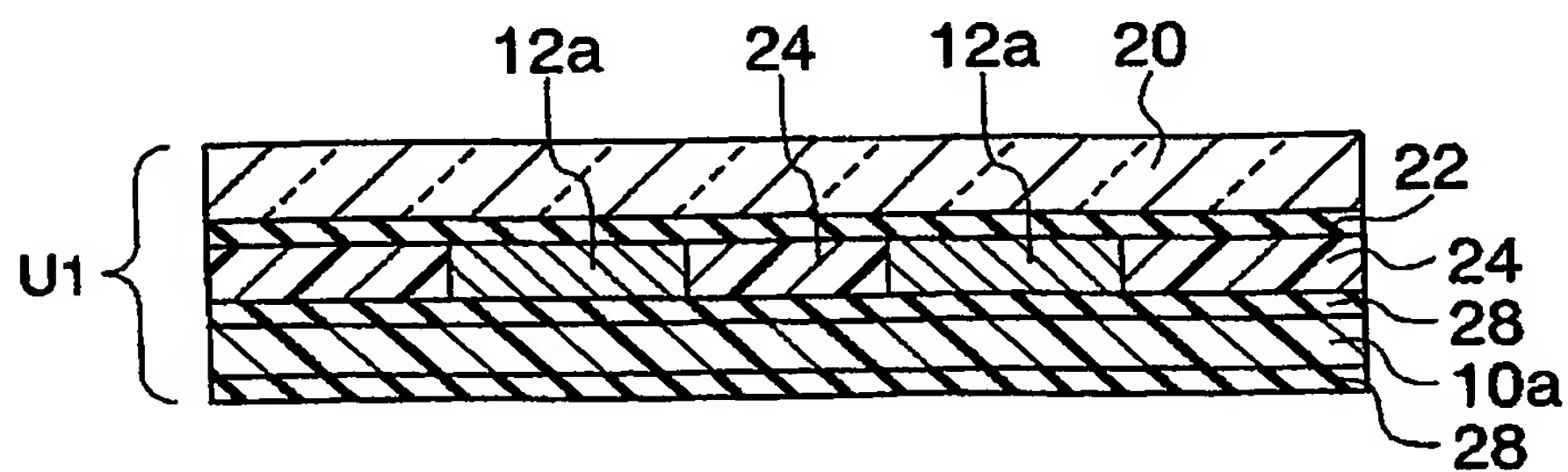
(A)



(B)



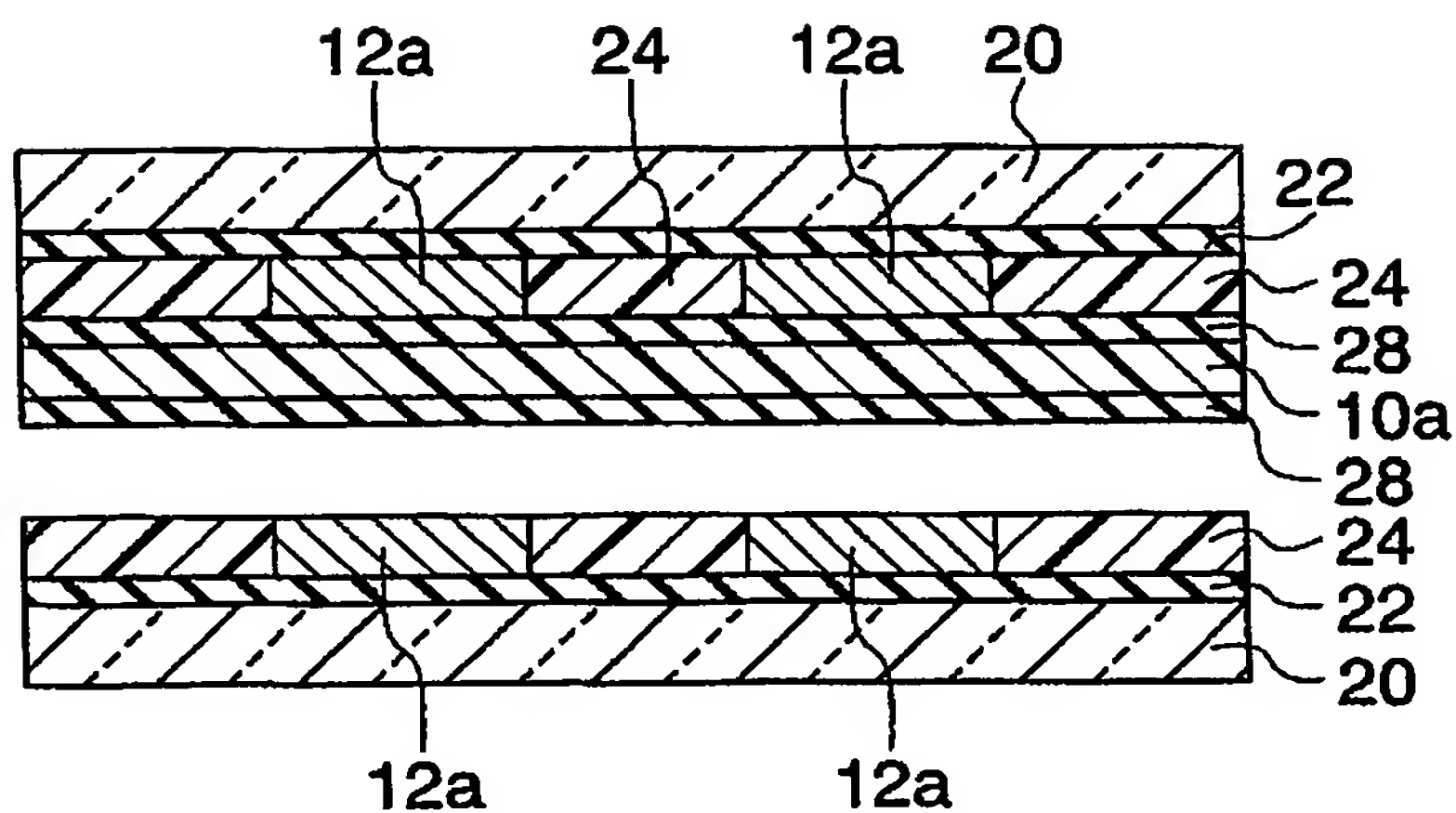
(C)



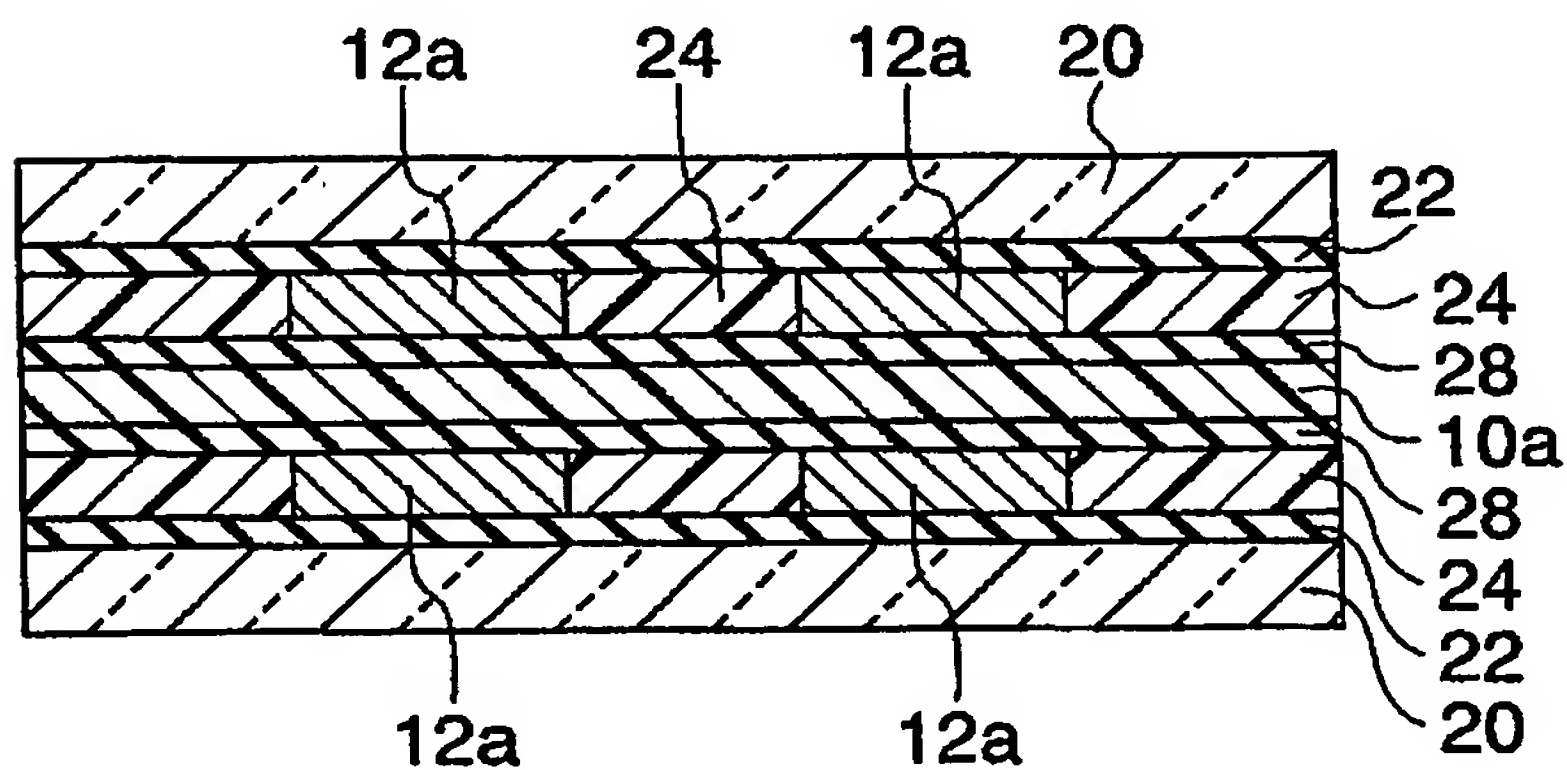
【図 5】

図 5

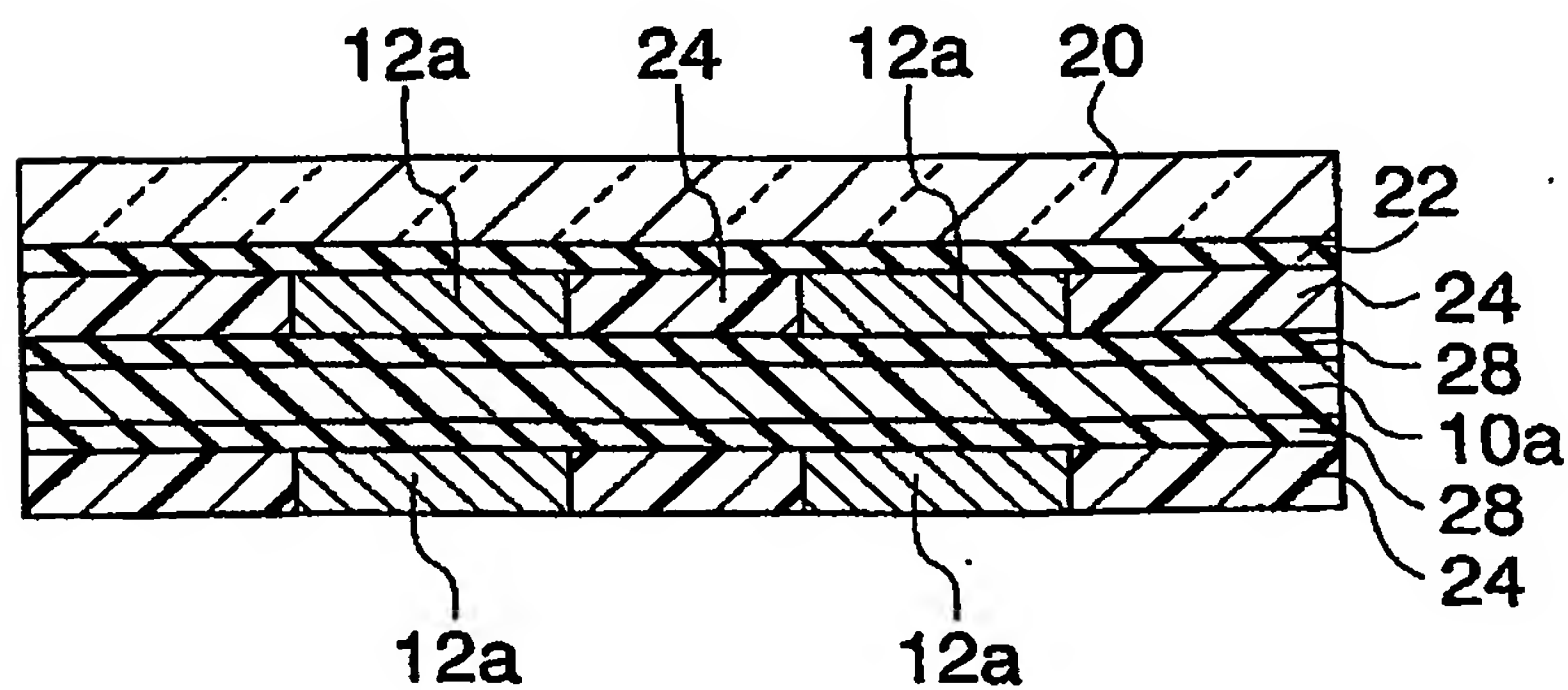
(A)



(B)



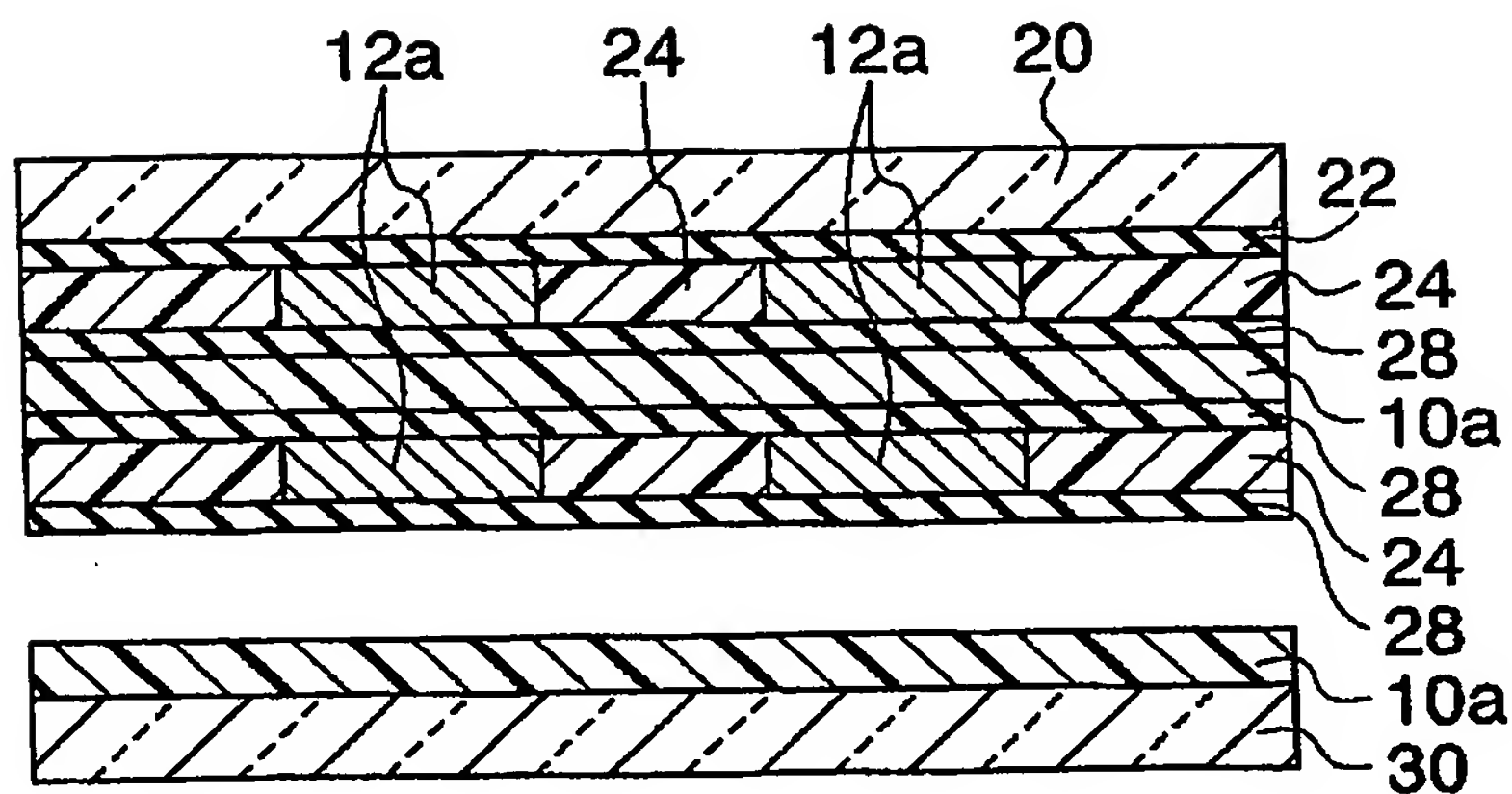
(C)



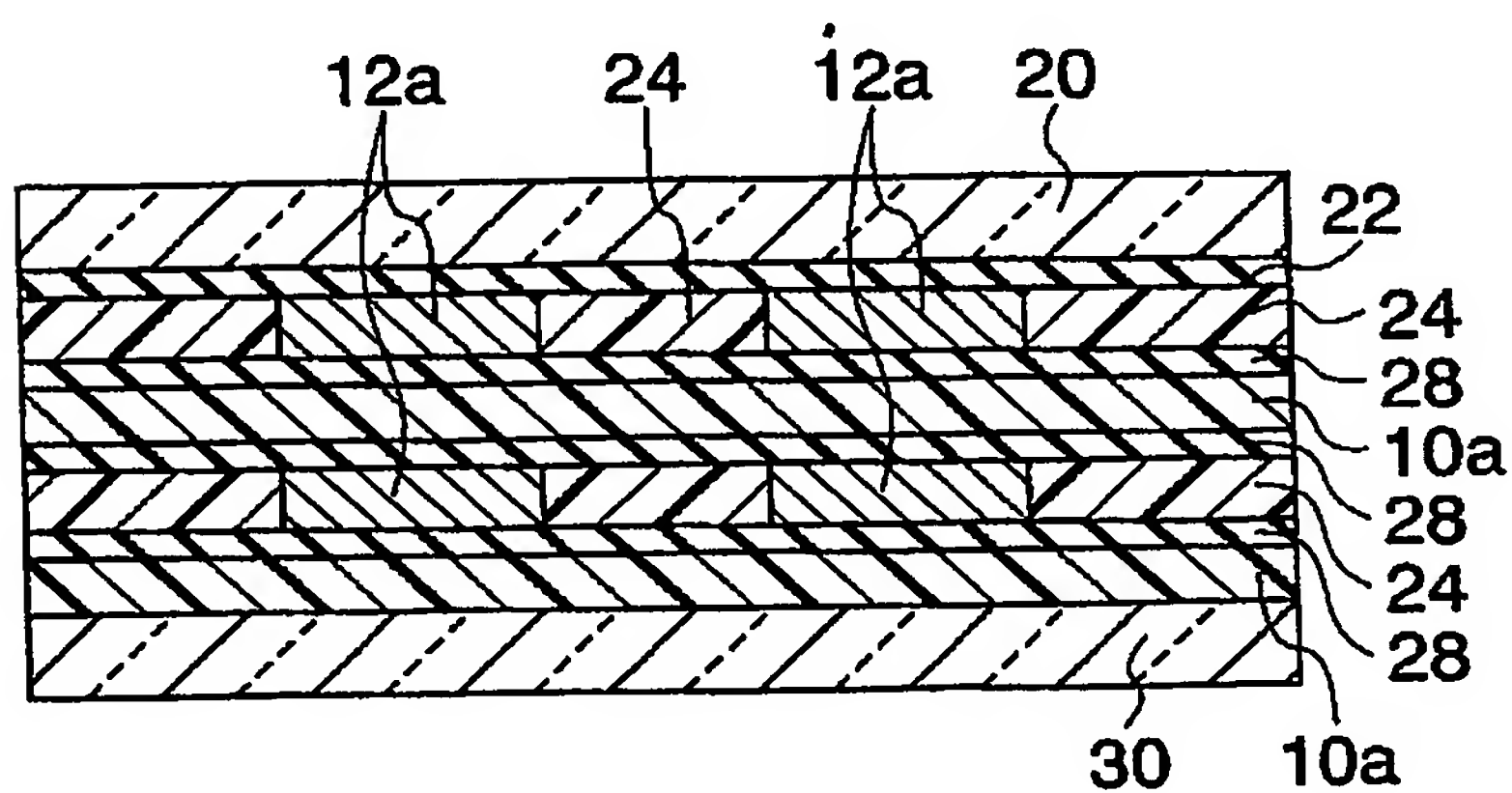
【図 6】

図 6

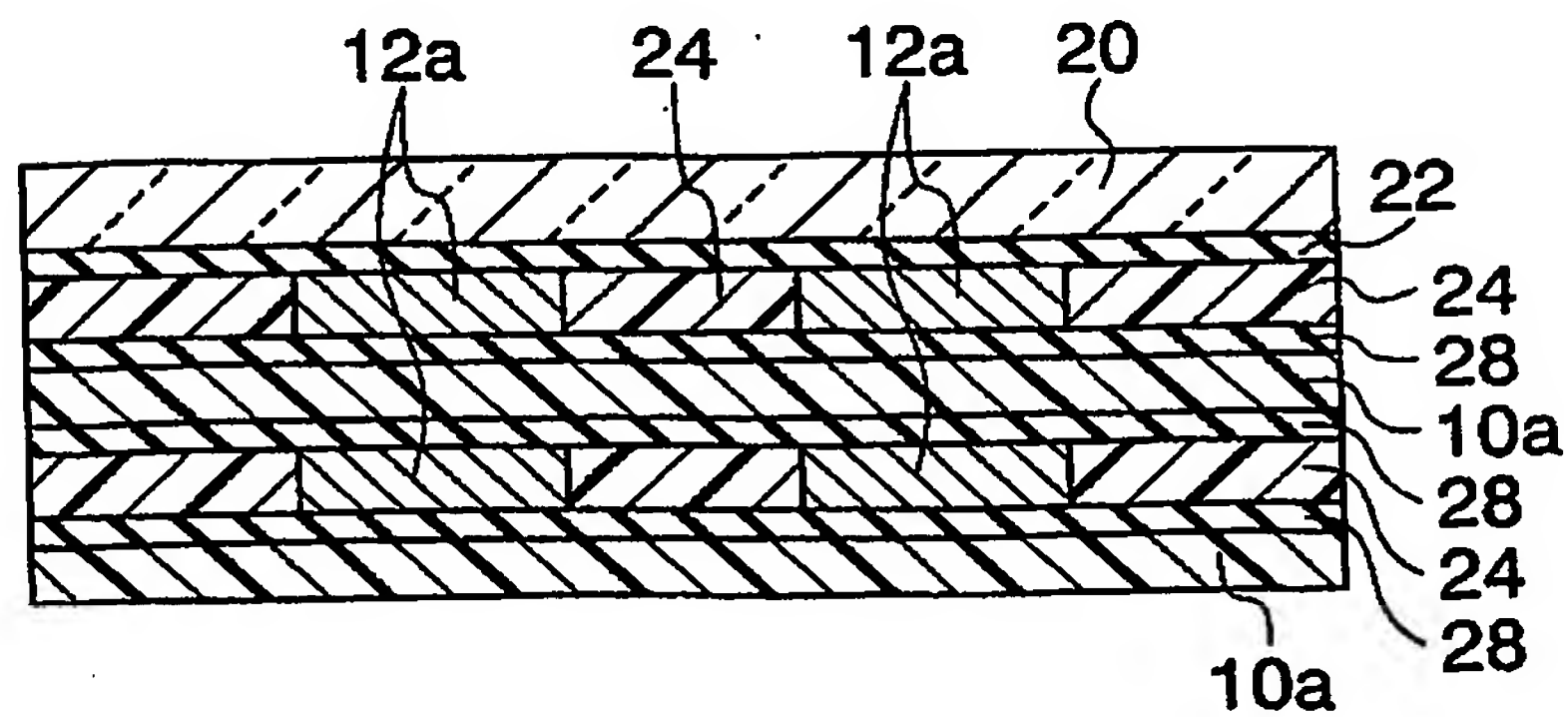
(A)



(B)

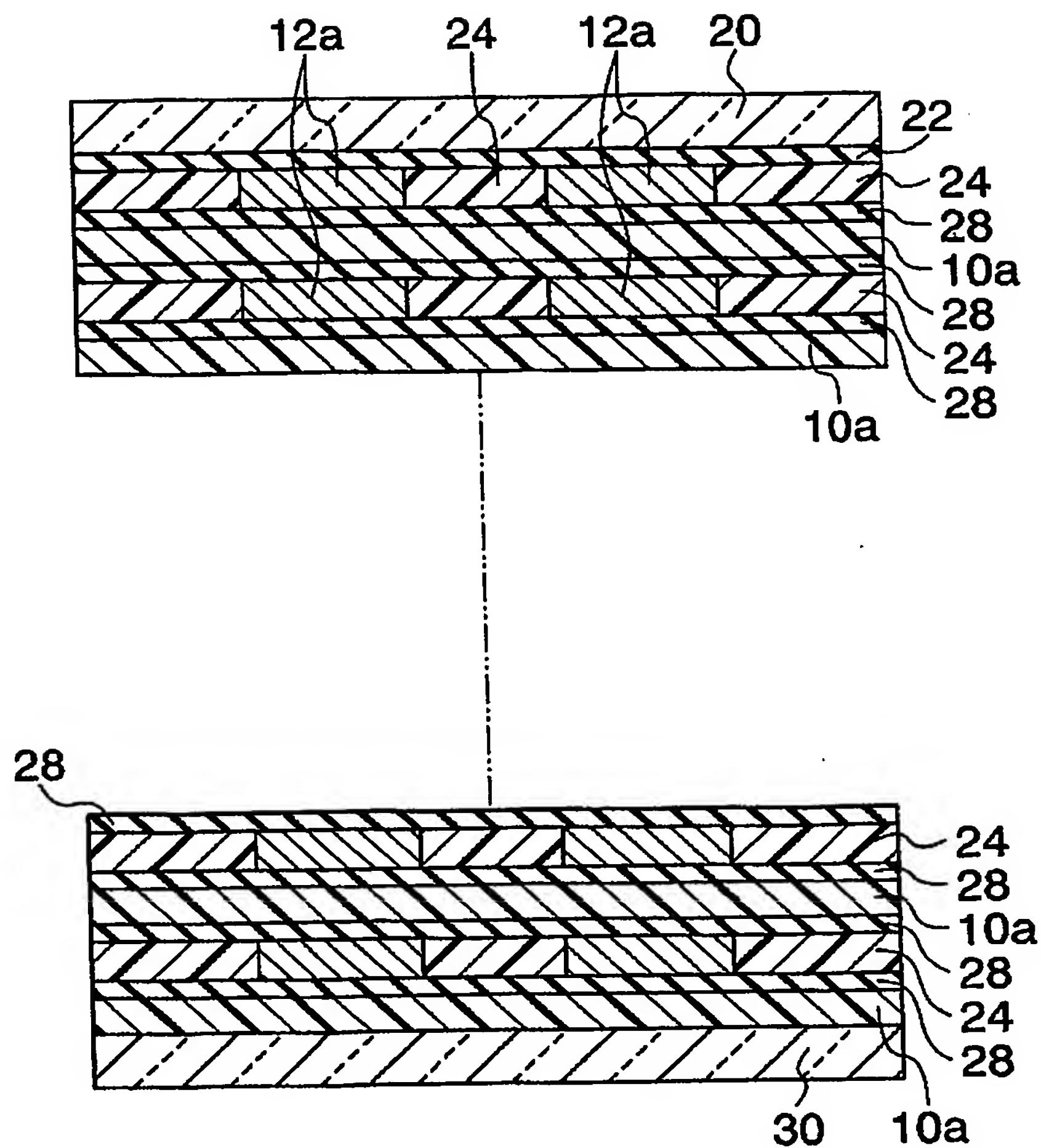


(C)



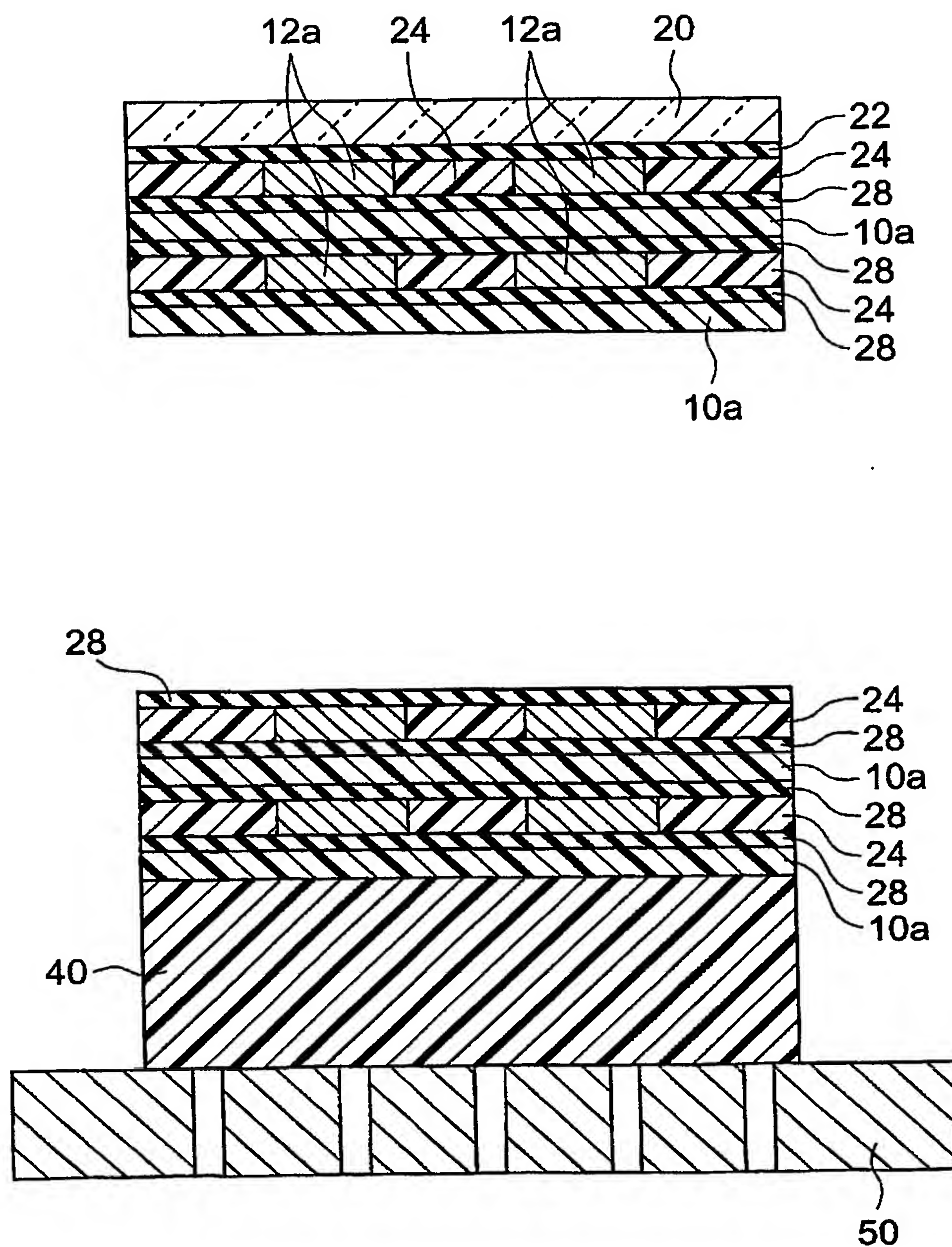
【図 7】

図 7



【図 8】

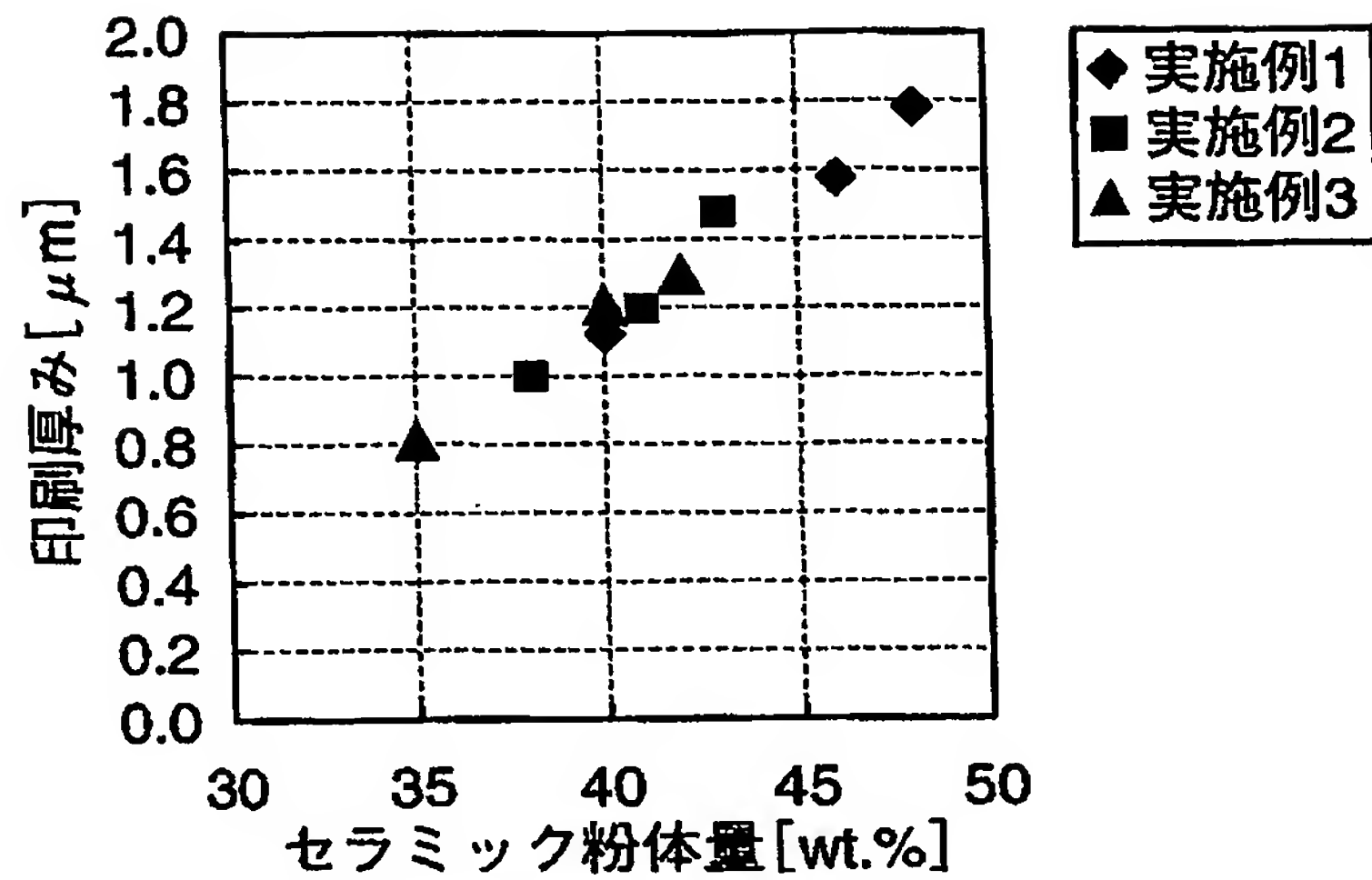
図 8



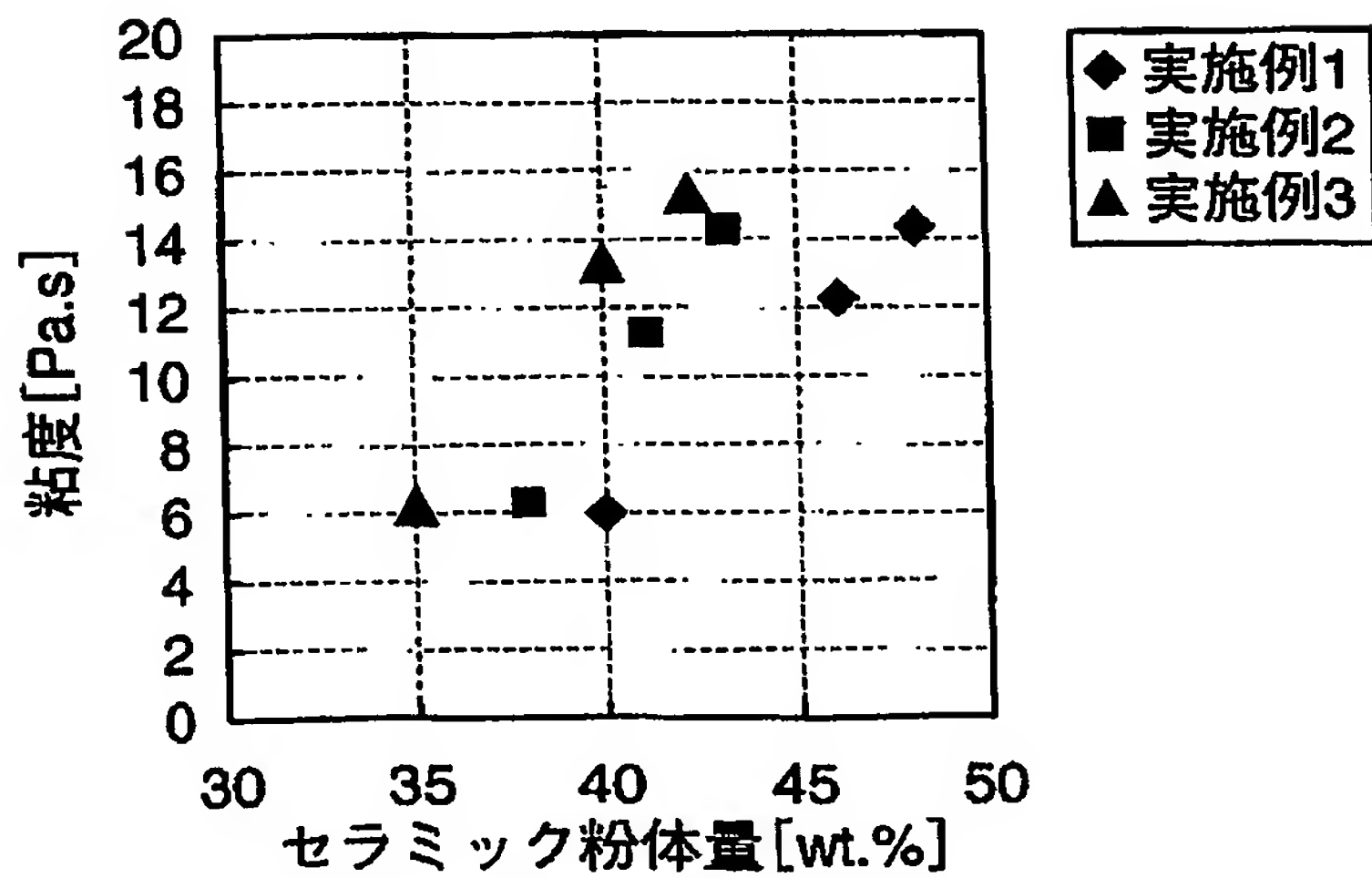
【図 9】

図 9

(A)



(B)



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 グリーンシートおよび／または電極層の厚みが極めて薄い場合でも、グリーンシート間における電極層の段差を良好に解消し、シート間のデラミネーションや積層体の変形などを有効に防止することができる電極段差吸収用印刷ペーストと電子部品の製造方法を提供すること。

【解決手段】 グリーンシート 10a と所定パターンの電極層 12a とを積層させて積層体を形成する工程と、積層体を焼成する工程と、を有する電子部品の製造方法である。積層体を形成する前に、所定パターンの前記電極層の隙間部分には、前記電極層と実質的に同じ厚みの余白パターン層 24 を形成する。余白パターン層 24 を形成するための電極段差吸収用印刷ペーストが、セラミック粉体と、バインダ樹脂とを少なくとも含み、電極段差吸収用印刷ペーストに含まれるバインダ樹脂の重合度が、グリーンシートを形成するためのペーストに含まれるバインダ樹脂の重合度と同等以上、好ましくは高く設定してある。電極段差吸収用印刷ペーストのバインダ樹脂が、ポリビニルブチラール樹脂を含み、そのポリビニルブチラール樹脂の重合度が 1400 以上であり、ブチラール化度が 64 ～ 74 モル％で、アセタール化度が 66 ～ 74 モル％である。

【選択図】 図 3

認定・付加情報

特許出願の番号 特願 2 0 0 3 - 0 9 5 6 6 8
受付番号 5 0 3 0 0 5 3 3 1 3 9
書類名 特許願
担当官 末武 実 1 9 1 2
作成日 平成 1 5 年 4 月 4 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000003067

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号

【氏名又は名称】

ティーディーケー株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100097180

【住所又は居所】

東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル

前田・西出国際特許事務所

【氏名又は名称】

前田 均

【代理人】

【識別番号】

100099900

【住所又は居所】

東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル

前田・西出国際特許事務所

【氏名又は名称】

西出 眞吾

【選任した代理人】

【識別番号】

100111419

【住所又は居所】

東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル

前田・西出国際特許事務所

【氏名又は名称】

大倉 宏一郎

【選任した代理人】

【識別番号】

100117927

【住所又は居所】

東京都千代田区猿楽町 2 丁目 1 番 1 号 桐山ビル

【氏名又は名称】

佐藤 美樹

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 5 6 6 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
氏 名 ティーディーケイ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 6 月 2 7 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
氏 名 T D K 株式会社